

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean GUASTALLA.

1^{re} THÈSE. -- Contribution à l'étude des couches monomoléculaires superficielles.

2^e THÈSE. -- Propositions donnée par la Faculté.

Soutenues le 17 mai 1945 devant la Commission d'examen.

MM. REBOUL, *Président.*

BOUHET

MOUSSERON

} *Examineurs.*



PARIS

IMPRIMERIE NATIONALE

1948

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean GUASTALLA.

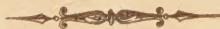
1^{re} THÈSE. — Contribution à l'étude des couches monomoléculaires superficielles.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 17 mai 1945 devant la Commission d'examen.

MM. REBOUL, *Président.*

BOUHET
MOUSSERON } *Examineurs.*



PARIS

IMPRIMERIE NATIONALE

1948



À la mémoire de JEAN PERRIN.

A M. le Professeur G. REBOUL.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DES COUCHES MONOMOLÉCULAIRES SUPERFICIELLES.

Par Jean GUASTALLA,
Chargé de Recherches du C. N. R. S.

Le mémoire original a été quelque peu condensé, avec l'autorisation de M. le Doyen de la Faculté des Sciences, afin d'en faciliter l'impression.

J. G.

INTRODUCTION.

La formation et l'extension d'une couche grasse très mince à la surface de l'eau peuvent être mises en évidence d'une façon particulièrement frappante grâce à la technique de DEVAUX (1) [32]. On saupoudre de quelques grains de talc la surface d'une eau exempte de souillures, puis on dépose en un point de cette surface une trace d'acide oléique avec la pointe d'une aiguille; l'acide oléique s'étend aussitôt radialement, d'une façon presque « explosive », en chassant devant lui les grains de talc (fig. 1), sous forme d'un voile mince qui serait invisible sans l'artifice du talquage.

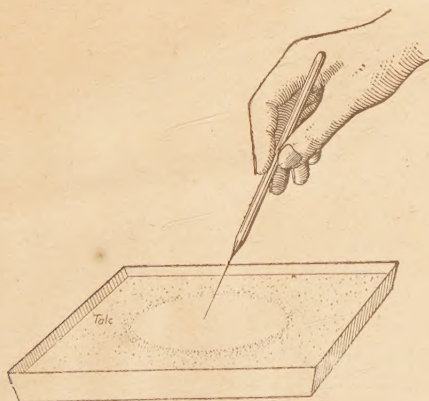


Fig. 1.

(1) Les nombres entre crochets [] renvoient à l'index bibliographique, p. 101.

Il a été démontré que la pellicule (ou « film ») d'acide oléique ainsi laminé était constituée par une seule assise de molécules (1).

Les couches monomoléculaires n'ont guère d'applications pratiques directes. J'en citerai deux pourtant : le filage de l'huile sur l'eau, en vue de calmer la houle [35, 12, 1, 72], pratique efficace à condition que l'huile utilisée soit capillairement active (animale ou végétale, mais non minérale) (2) et, dans un autre ordre d'idées, certain canard de celluloid qui progresse sur l'eau d'une cuvette, comme une fusée « à deux dimensions », grâce à la réaction d'une pellicule superficielle fugace émise par quelques pastilles de camphre fixées au ras de l'eau à l'arrière du flotteur (3).

Par contre, le rôle des couches monomoléculaires en chimie physique, en biologie, en physiologie, apparaît chaque jour comme plus important. A vrai dire, les couches monomoléculaires qui s'imposent ainsi à l'attention des chercheurs sont plutôt des couches interfaciales (fixées à la surface de séparation de deux liquides) que des couches superficielles (fixées à la surface de séparation d'un liquide et de l'air). Mais l'étude des couches superficielles est aisée ; les propriétés de cet état particulier de la matière se prêtent à des mesures directes ; et, en attendant que l'on puisse atteindre avec autant de facilité et de précision les propriétés des couches interfaciales, celles probablement très voisines des couches superficielles nous apportent des renseignements précieux.

APERÇU HISTORIQUE.

Je me bornerai à rendre hommage à quelques précurseurs de la science des couches superficielles.

Henri DEVAUX publia en 1888 son premier mémoire sur la question : il y signalait les mouvements du camphre sur l'eau, et la possibilité d'actionner un petit bateau au moyen d'un grain de camphre [30].

Lord RAYLEIGH (1890) [78] mesura l'épaisseur d'une couche superficielle d'huile suffisante pour arrêter les mouvements du camphre sur l'eau, formula l'hypothèse d'une couche monomoléculaire, et parvint aux dimensions moléculaires avec une bonne approximation.

En 1891, lord RAYLEIGH fit publier une lettre où Agnès POCKELS lui faisait part de ses expériences de physique superficielle [77]. On trouve dans cette lettre l'indication d'un grand nombre de techniques toujours utilisées : compression des pellicules superficielles, râclage des surfaces, tamisage d'une poudre en vue de déceler le film ; et l'idée d'une pression superficielle analogue à la pression osmotique.

Lord RAYLEIGH encore (1899) [79], appliquant les suggestions d'Agnès POCKELS, fut le premier à établir la « courbe de compression » d'une couche monomoléculaire : il mesurait, en fonction des aires de la couche, les tensions superficielles de la surface liquide.

Puis ce fut (à partir de 1903) la série de mémoires d'Henri DEVAUX. Sans le secours d'aucun appareil de mesure, DEVAUX observa les propriétés essentielles des

(1) Nous verrons plus loin que l'extension des couches monomoléculaires est illimitée, à condition que le liquide sous-jacent soit parfaitement exempt de souillures superficielles. La limite à l'extension signalée par DEVAUX dans ses premières publications était la conséquence d'un « nettoyage superficiel » imparfait.

(2) D'après ADAM [1], l'huile minérale peut être utilisée si l'on y incorpore une petite quantité de stéarine fondue.

(3) Ce jouet très répandu n'est qu'une variante du bateau à camphre imaginé par H. DEVAUX [30].

couches superficielles étalées sur l'eau ou sur le mercure (saturation et point de discontinuité inférieur pour les couches d'huile; existence de divers états physiques superficiels; étalement des protéines en lames minces, etc.) [31, 32, 33, 34...] (1).

Mais, avec DEVAUX, avec LANGMUIR, qui développa l'hypothèse de l'orientation des molécules du film, et qui eut l'idée de mesurer non l'abaissement de la tension superficielle de la surface liquide, mais directement la poussée à deux dimensions exercée par la couche [67], avec André MARCELIN, de qui j'ai continué les recherches (et sur les travaux duquel j'aurai l'occasion de revenir), nous entrons dans la période contemporaine. Il me faut pourtant signaler encore les remarquables travaux de LABROUSTE, qui avec un matériel très simple reconnut l'existence d'une dilatation brusque de certaines couches grasses sous l'influence de la chaleur [64]; de GUYOT, sur l'effet électrique des couches superficielles [57]; de BOUHET, sur l'ellipticité de la lumière polarisée réfléchie par une surface tapissée d'un film [10]; d'ADAM, de RIDEAL, de HARKINS, de FRUMKIN et de leurs collaborateurs... Je m'excuse auprès des spécialistes actuels, trop nombreux pour que je puisse mieux faire que de citer quelques-uns d'entre eux, au cours de cet exposé, dans la mesure où mes travaux se rapportent aux leurs.

GÉNÉRALITÉS SUR LES COUCHES MONOMOLÉCULAIRES.

Il existe plusieurs sortes de couches monomoléculaires.

Un grand nombre de corps *insolubles* et *non volatils* sont capables de s'étendre, spontanément ou non, à la surface de l'eau, en nappe *stable* d'une seule molécule d'épaisseur (*couches monomoléculaires superficielles* proprement dites). Ainsi nous avons vu l'acide oléique s'étendre spontanément; l'acide palmitique au contraire ne s'étend qu'artificiellement, à partir des solutions dans un solvant volatil comme le benzène.

D'autres corps plus ou moins solubles dans l'eau, comme les acides à chaîne saturée contenant moins de douze atomes de carbone, donnent par étalement des films instables qui se dissolvent plus ou moins vite dans l'eau sous-jacente; mais si l'on dissout au sein de l'eau une certaine quantité de ces corps, une partie de la substance dissoute vient, au bout d'un temps plus ou moins long, se fixer à la surface libre (*couches monomoléculaires d'adsorption*), et la concentration superficielle d'équilibre dépend de la concentration de la solution, à laquelle elle se trouve liée par la relation de GIBBS (2). Certaines solutions semblent faire exception à la loi d'équilibre; les solutions protéiques par exemple se recouvrent irréversiblement d'un film superficiel qui n'est plus capable de se redissoudre, et il est possible d'étaler des parcelles de protéines en couches monomoléculaires superficielles stables sans en dissoudre la moindre quantité.

Les *couches monomoléculaires interfaciales* tapissent la surface de séparation de deux liquides non miscibles.

(1) Il faudrait encore citer l'amiral CLOUÉ [12], RÖNTGEN [80], FISCHER [41], etc. On trouvera des études historiques plus approfondies dans les ouvrages ou mémoires de DEVAUX [35], BOUHET [10], ADAM [1].

(2) La relation de GIBBS (sous une forme simplifiée) s'écrit :

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial c} \right)$$

Γ étant la concentration superficielle du corps dissous, c la concentration du même corps au sein de la solution, γ la tension superficielle.

Propriétés générales des couches monomoléculaires superficielles.

a. *Pressions superficielles*. — Les couches monomoléculaires exercent des pressions à deux dimensions contre les barrières linéaires qui les délimitent (*pressions superficielles*). On peut comprimer ou détendre ces couches, mesurer les pressions correspondant aux différentes aires, et tracer de cette façon l'« isotherme » de la couche.

b. *États physiques de la couche*. — Ces isothermes ont mis en évidence des changements d'état superficiels, et des équilibres entre deux phases. Dans le domaine des fortes concentrations superficielles, divers états condensés ont été décrits, et appelés, à cause d'analogies plus ou moins étroites avec des états tridimensionnels, états liquide, « mésomorphe », solide. A de plus grandes dilutions, on observe, dans le cas général (1), un équilibre entre deux phases en présence : une phase condensée (solide, liquide ou mésomorphe), et une phase très diluée analogue à une vapeur saturante ; cet équilibre est représenté sur la partie inférieure de l'isotherme (schéma fig. 2) par un palier (DE) généralement long et bas. Si la détente est poursuivie au delà de l'extrémité E de ce palier, il ne subsiste plus que la phase diluée : le film devient assimilable à un gaz.

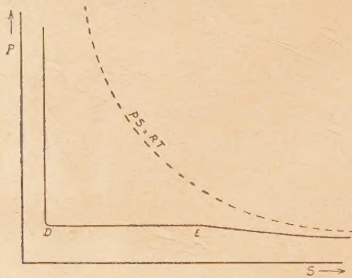


Fig. 2.

Outre les équilibres entre deux phases monomoléculaires, il existe des équilibres entre une phase à deux dimensions et une phase à trois dimensions, comme les équilibres entre films et gouttelettes (saturation).

c. *Viscosité superficielle*. — Les couches monomoléculaires possèdent une viscosité, capable par exemple de freiner leur écoulement à travers un canal « à deux dimensions » suffisamment étroit. Dans certains cas, on a pu observer une rigidité de la couche (2).

d. *Effet électrique*. — La différence de potentiel entre un point pris au-dessus de la surface libre d'une eau bien pure et un point pris au sein de cette eau est profondément modifiée par l'étalement d'un film monomoléculaire à la surface de l'eau (3). La modification de cette différence de potentiel peut atteindre plusieurs dixièmes de volts (voir ci-dessous p. 72).

e. *Effets optiques*. — Les couches monomoléculaires sont généralement invisibles (4), mais leur présence modifie l'ellipticité d'une lumière polarisée réfléchie à l'incidence brewstérienne par la surface liquide (effet BOUHET) (5). D'autre part, certains mélanges hétérogènes de phases superficielles sont visibles à l'aide d'un dispositif ultramicroscopique (ZOCHE et STIEBEL) (6).

(1) Cas des films d'un grand nombre de corps gras. Voir ADAM et JESSOP [3, 4, 5].

(2) Voir travaux de JOLY [60, 61, 62, 63].

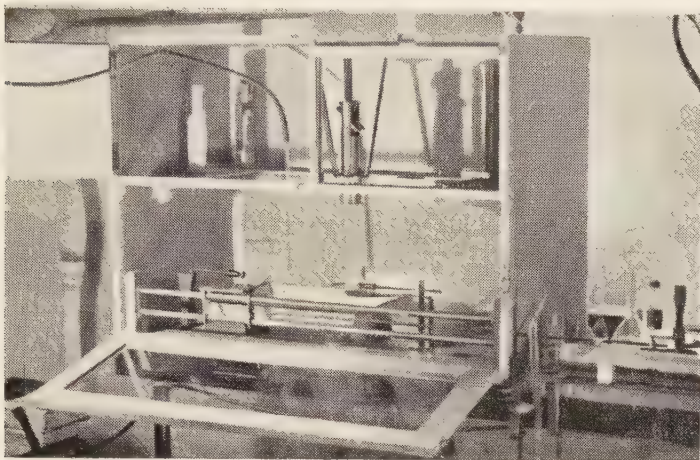
(3) Voir travaux de GUYOT [57], FRUMKIN [41], SCHULMAN et RIDEAL [81], ADAM et HARDING [2], DERVICHIAN [18].

(4) Pourtant DEVAUX signale la visibilité des films de CuS [35].

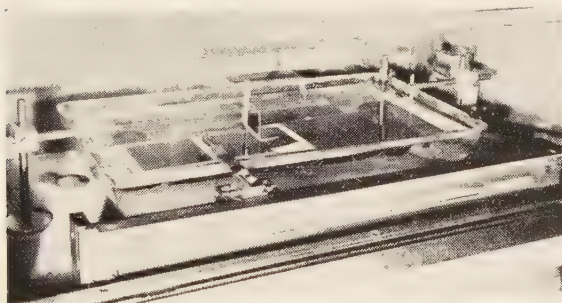
(5) Cf. BOUHET [10].

(6) Cf. ZOCHE et STIEBEL [84].

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES COUCHES MONOMOLÉCULAIRES SUPERFICIELLES

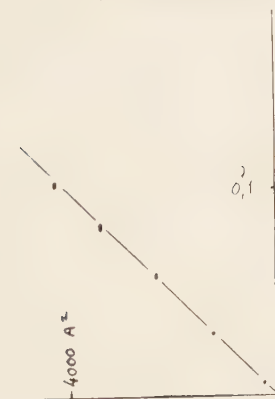


A. Manomètre à suspension pendulaire (Montpellier 1941).



B. Micromanomètre à fil tendu avec seringue superficielle.

ENREGISTREMENTS PHOTOGRAPHIQUES.



C. *Tricapryline*
(film gazeux) sur H_2O .



D. *Acide myristique*
(film gazeux) sur $N/100\ HCl$.

Les points non cerclés sont les points expérimentaux. Pour l'acide myristique, les points cerclés correspondent à la courbe théorique.

N. B. — Du fait de la disposition de l'appareil utilisé, l'axe des abscisses est inverse.

f. *Prélèvement des couches monomoléculaires.* — Dans certaines conditions, les couches monomoléculaires peuvent être prélevées au moyen d'une lame solide plongée verticalement dans l'eau à travers la surface, puis retirée. Il est parfois possible de superposer les couches prélevées sur la lame, jusqu'à l'obtention de pellicules assez épaisses pour permettre l'observation de couleurs d'interférence (lames de LANGMUIR et BLODGETT) (1).

* * *

Le présent travail se rapporte principalement aux pressions superficielles exercées par des couches monomoléculaires stables étalées sur de l'eau ou des solutions aqueuses.

Le comportement d'un grand nombre de films dans le domaine des grandes concentrations a été étudié par divers auteurs; je me suis particulièrement attaché à la mesure des pressions très faibles mises en jeu par les films dilués, et spécialement par les *gaz superficiels* dont je me suis efforcé d'établir les lois.

J'ai tenté également d'obtenir, grâce à des considérations théoriques, une *équation d'état* des couches monomoléculaires superficielles valable dans les cas les plus simples, équation qui fût susceptible de rendre compte des résultats expérimentaux aussi bien dans le domaine gazeux que dans le domaine des grandes concentrations. J'ai également essayé d'expliquer quelques anomalies (paliers imparfaits, etc.). Puis j'ai tenté d'appliquer les conséquences de ces considérations théoriques à l'interprétation de l'effet électrique.

Enfin j'ai étudié (principalement dans le domaine des basses pressions) une catégorie tout-à-fait spéciale de couches monomoléculaires : les *films protéiques*.

L'exposé de ces diverses questions est précédé d'une étude sur la technique superficielle : on y trouvera la description détaillée des appareils utilisés, et plus spécialement du manomètre superficiel à suspension pendulaire et du micromanomètre à fil tendu.

CHAPITRE PREMIER.

TECHNIQUE MANOMÉTRIQUE.

I. Sur diverses méthodes de mesure des pressions superficielles.

Les pressions superficielles sont apparues tout d'abord comme des abaisséments de tension superficielle (2).

J'ai présenté le mécanisme de propulsion du bateau à camphre de DEVAUX comme celui d'une *fusée*; j'aurais pu dire aussi bien, comme le faisait DEVAUX lui-même, que la couche de camphre abaisse la tension superficielle de l'eau derrière le flotteur, qui est ainsi sollicité vers l'avant par la tension superficielle plus forte de l'eau pure.

Il est plus frappant pour l'esprit de parler de pressions superficielles, plutôt que d'abaisséments de tension; mais, au point de vue de la mesure expérimentale, les deux conceptions sont équivalentes.

(1) Cf. K. BLODGETT [9], L. DENARD [15].

(2) La tension superficielle et la pression superficielle sont deux grandeurs de même dimension (M T⁻²) et de signe opposé. On les mesure en dynes/cm.

1° Méthodes tensiométriques.

Les premiers expérimentateurs ont été conduits à mesurer des abaisséments de tension superficielle par une méthode tensiométrique. Le principal inconvénient de la méthode est son manque de sensibilité, surtout lorsqu'il s'agit de mesurer des pressions superficielles très faibles. Nous serons amenés par la suite à mesurer des pressions superficielles de quelques millièmes de dyne/cm, et à considérer le dixième de dyne/cm comme une pression relativement forte ; or 0,1 dyne/cm ne représente que le $1/730^{\circ}$ de la tension superficielle de l'eau ; l'évaluation de l'abaissement de tension par deux mesures successives distinctes peut difficilement atteindre ce degré de précision. Toutefois, une technique tensiométrique (méthode de WILHELMY) a été adaptée aux mesures de pressions par D. DERVICHIAN [16, 18]. Une lamelle de verre plonge verticalement dans l'eau ; la résultante du poids de la lame, de la poussée d'Archimède et des forces capillaires est équilibrée de façon que la lame soit partiellement immergée. Elle tend à émerger sous l'effet de la pression superficielle exercée par un film formé à la surface de l'eau. Les déplacements de la lame sont amplifiés par un dispositif optique. DERVICHIAN a obtenu par ce procédé de remarquables enregistrements photographiques continus des isothermes superficielles. La précision, au maximum de sensibilité, atteint 0,03 dyne/cm (1).

2° Méthodes dynamiques.

André MARCELIN, ayant observé que les couches monomoléculaires s'étendaient indéfiniment, a tenté de se servir de la vitesse de progression du front d'une telle couche en extension libre sur l'eau pour évaluer à chaque instant la pression superficielle de cette couche [71].

Toutefois la vitesse de progression n'est pas proportionnelle à la pression comme A. MARCELIN l'avait supposé en première approximation ; de plus la force vive de la couche (c'est-à-dire, principalement, de l'eau qu'elle entraîne) risque de fausser les résultats. Néanmoins l'idée pourrait être reprise, à condition de régulariser le débit du film, par exemple en le faisant circuler dans un canal large. J'ai tenté en 1930 une étude de la loi des vitesses : j'exposerai plus loin les résultats obtenus (annexe au chapitre II, p. 39).

3° Méthode différentielle statique.

Le principe de cette méthode est dû à LANGMUIR. Il consiste à séparer une surface liquide en deux compartiments par une barrière mobile ; sous la poussée d'une couche monomoléculaire déposée dans l'un des compartiments, la barrière tend à se déplacer. La force nécessaire pour équilibrer cette poussée permet de calculer la pression superficielle.

La plupart des appareils destinés à mesurer les pressions superficielles dérivent de ce principe.

(1) Ultérieurement, la méthode de la lame plongeante a été utilisée avec succès pour la mesure des pressions superficielles par DOGNON et GOUGEROT, ABRIBAT et POURADIER. (Note ajoutée en 1947).

APPAREIL DE LANGMUIR.

L'appareil de LANGMUIR (tel qu'il a été utilisé par ADAM et ses collaborateurs en 1926) se compose d'une cuve métallique rectangulaire aux bords soigneusement planés, remplie d'eau exactement au ras du bord. Une barrière mobile métallique coupe la surface en deux compartiments. La poussée du film est équilibrée par une balance de torsion à fil horizontal, au moyen de laquelle on ramène la barrière mobile à sa position de zéro. Un petit espace devant être ménagé entre chaque extrémité de la bandelette et les bords de la cuve afin d'éviter les frottements, l'étanchéité de la séparation entre les deux compartiments est assurée par de petits rubans très souples découpés dans des feuilles de platine minces et soudés aux bords de la cuve et aux extrémités de la pièce mobile. Le nettoyage de la surface liquide et la compression du film se font au moyen de réglettes que l'on fait glisser sur les bords de la cuve.

APPAREIL À BANDELETTE PIVOTANTE D'ANDRÉ MARCELIN [71].

Dans la plupart des appareils d'André MARCELIN, les surfaces liquides sont limitées par des pièces *flottantes* de mica paraffiné, ce qui constitue une grande amélioration au point de vue de la sensibilité et de la facilité d'emploi.

Le mica paraffiné flotte sur l'eau sans ménisque, et sans dépasser sensiblement le niveau de l'eau s'il est assez mince; il adhère parfaitement à l'eau et ne gondole pas (1).

Dans l'appareil à bandelette pivotante (fig. 3), un cadre de mica paraffiné C flotte

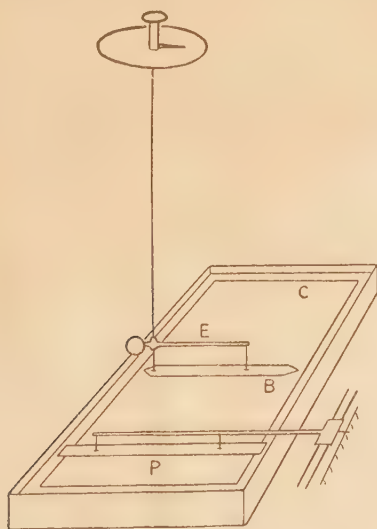


Fig. 3.

(1) Des essais ont été faits, en vue de remplacer le mica paraffiné par d'autres matières plus résistantes et plus faciles à travailler : aucun de ces essais n'a été réellement satisfaisant. Le rhodoid plongé pendant plusieurs heures dans le bain de paraffine fondue donne des résultats passables, mais finit par gondoler au contact de l'eau.

sur l'eau d'une cuve; une bandelette de même matière B en sépare la surface intérieure en deux compartiments. Un équipage métallique E, suspendu librement à un fil de torsion vertical, porte deux aiguilles verticales, l'une en prolongement de l'axe de torsion, l'autre à l'extrémité d'une tige horizontale équilibrée par un petit contrepoids. Ces deux aiguilles pénètrent sans frottement dans deux petits trous pratiqués dans la bandelette; sous la poussée d'un film déposé dans l'un des compartiments, la bandelette tend à pivoter autour d'un point très voisin de l'une de ses extrémités; on la ramène à sa position de zéro en agissant sur la tête du fil de torsion. L'angle de torsion permet de calculer la pression superficielle. Soit en effet c la constante de torsion, α l'angle de torsion, L la longueur de la bandelette mesurée depuis l'axe de torsion jusqu'à l'extrémité la plus éloignée. Le couple de torsion à l'équilibre est égal à $c\alpha$. Le couple auquel est soumise la bandelette du fait de la pression du film est égal à $\int_0^L p \, dl = \frac{1}{2} p L^2$ (1). Ces deux couples étant égaux en valeur absolue, on en

$$\text{tire : } p = \frac{2 \, c \, \alpha}{L^2}.$$

Une bande de mica paraffiné P s'appuie sur les bords du cadre et joue le rôle d'un piston, c'est-à-dire qu'elle permet de diminuer ou d'augmenter la surface du compartiment d'expérience, autrement dit de comprimer ou de détendre le film qu'on y a déposé. Les translations du piston sont commandées par un chariot qui se déplace le long d'une tige filetée, et sont repérées sur une règle graduée.

L'ensemble du dispositif est enfermé dans une cage vitrée qui le met à l'abri des poussières et des courants d'air.

Cet appareil, très sensible, a l'inconvénient de ne pas « tenir la pression », un espace de quelques millimètres devant être ménagé entre les bords du cadre et les extrémités de la bandelette mobile, pour permettre à cette dernière de pivoter librement.

Signalons encore deux appareils d'André MARCELIN : l'appareil à soupape jointive, d'où le film s'échappe par décollement de la soupape à partir du moment où sa pression atteint une valeur déterminée; et le manomètre « anéroïde », appareil à lecture directe, malheureusement peu sensible, où la poussée du film se mesure à la flexion d'une bande de mica.

II. Contributions personnelles à la technique manométrique.

a. Modification de l'appareil d'André Marcelin (1929) [49].

L'appareil à bandelette pivotante qui vient d'être décrit était d'un emploi extrêmement difficile à cause des fuites qui se produisaient au niveau des extrémités de la bandelette.

J'ai remédié à cet inconvénient en employant une bandelette délibérément plus courte que la distance des bords du cadre et en joignant chaque extrémité de cette bandelette au bord du cadre voisin par une boucle de soie très fine enduite de vaseline (fig. 4). Ces fils de soie flottent sur l'eau, s'incurvent en arcs de cercle sous l'effet

(1) Si L' est la distance de l'axe de torsion à l'extrémité de la bandelette la plus voisine, le calcul rigoureux devrait faire intervenir le couple de signe contraire $-\frac{1}{2} p L'^2$; cette correction peut être négligée si L^2 est assez petit par rapport à L'^2 .

de la moindre pression et sont étanches aux couches monomoléculaires stables. L'une des boucles, F_1 , s'attache à la bandelette au voisinage immédiat de l'axe de

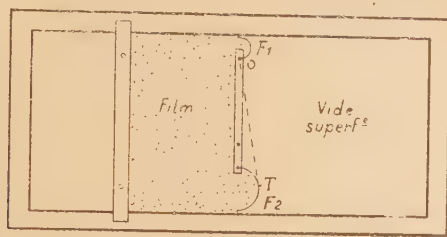


Fig. 4.

torsion : elle ne joue aucun rôle dans l'équilibre. L'autre boucle, F_2 , est disposée de façon à former à la position de zéro un arc de cercle voisin d'une demi-circconférence, arc dont la corde prolonge la bandelette.

Les pressions agissent sur le système comme sur une bandelette fictive ayant pour longueur la tangente OT menée à la boucle F_2 à partir du centre de rotation.

En effet, la force de tension à laquelle est soumis le fil incurvé en arc de cercle sous l'effet d'une pression superficielle est égale à pR , p étant la pression superficielle et R le rayon de l'arc de cercle. Le couple total auquel est soumise une bandelette pivotante de longueur l à l'extrémité de laquelle est attachée une boucle incurvée par la pression (fig. 5) sera $p \frac{l^2}{2} + p R l \cos \theta$, θ étant l'angle de la tangente au fil

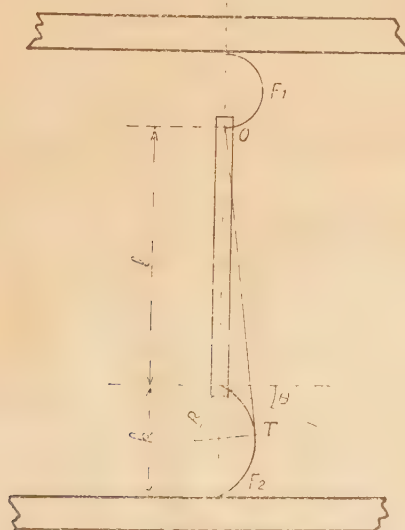


Fig. 5.

au point d'attache avec la normale à la bandelette. Si k est la longueur de la corde, on voit que $\cos \theta = \frac{k}{2R}$, puisque la corde prolonge l'axe de la bandelette. Le couple

total est ainsi égal à $\frac{p}{2} \times l(l+k)$. Le produit des sécantes l et $l+k$ est bien égal au carré de la tangente OT, et l'on a :

$$p = \frac{2c\alpha}{OT^2}.$$

On peut, plus simplement, raisonner comme suit. En position d'équilibre, «solidifions» par la pensée la portion de fil de soie AT comprise entre le point d'attache à la bandelette A et le point de tangence T (fig. 6). Dès lors la figure AOT peut être considérée comme une plaque solide, et remplacée par une simple bandelette rectiligne OT. La traction exercée en T par le fil de soie sur cette bandelette fictive n'a pas de composante normale, puisque le fil s'attache tangentiellement ; donc l'effet de la pression sur l'ensemble se réduit à l'effet exercé sur la bandelette OT.

La sensibilité de ce dispositif peut être rendue très grande (quelques millièmes de dyne-cm) grâce à l'emploi de fils de torsion très fins (1) ; mais, malgré l'allègement des pièces mobiles (tige de l'équipage de torsion faite d'une fibre découpée dans un brin de paille), les mesures deviennent alors difficiles à cause de l'extrême lenteur des oscillations.



Fig. 6.

Détermination de la constante de torsion. — La formule qui donne la constante de torsion en fonction de la quatrième puissance du rayon du fil étant inutilisable, au degré de précision cherché, il convient de déterminer la constante du fil par une méthode d'oscillations. L'équipage étant retiré de l'eau, on fixe à l'aiguille axiale une tige horizontale munie à chaque extrémité d'une surcharge mobile ; soit I le moment d'inertie propre à ces surcharges considérées isolément ; si T est la période d'oscillation de la tige munie de ses surcharges, t la période d'oscillation de la tige seule, la constante de torsion, d'après une formule connue, sera :

$$C = \frac{4\pi^2 I}{T^2 - t^2}.$$

Travail du mica paraffiné. — Le chemin de glissement du « piston » doit être en mica paraffiné extrêmement mince, afin d'éviter les fuites de film qui se produiraient dans le ménisque entre piston et cadre si ce dernier était fait d'une matière trop épaisse (2). La bandelette mobile doit être également très mince, afin d'être aussi légère que possible.

Après avoir obtenu par clivage des feuilles de mica suffisamment minces, il est bon de les paraffiner une première fois avant de les découper, pour diminuer leur fragilité ; les joints (coins du cadre, etc.) sont faits à l'aide de minuscules agrafes du clinquant ; puis les objets ainsi confectionnés sont à nouveau paraffinés (3).

Paraffinage. — On trempe les pièces de mica dans de la paraffine très pure, à haut point de fusion, fondue au bain-marie. Après un certain usage, la paraffine, souillée par les pièces qu'on y a plongées, ou activée par l'oxydation, donne des films superficiels au contact de l'eau et doit alors être renouvelée.

Guidage du cadre. — Dans les appareils d'André MARCELIN, le cadre de mica paraffiné flottait à la surface de l'eau, guidé, de façon à ne pouvoir effectuer que des translations verticales, par des aiguilles piquées dans des masses de plomb immergées dans l'eau de la cuve. Afin de réduire les causes de souillure, j'ai supprimé les masses immergées ; le guidage était alors assuré par de minces tiges verticales de verre, fixées à des supports extérieurs à la cuve, tiges qui pénétraient sans frottement dans des petits trous pratiqués dans le cadre de mica.

(1) Les fils de bronze phosphoreux donnent les meilleurs résultats.

(2) Ces fuites sont à craindre surtout dans le cas des films de faible viscosité superficielle, comme les films d'acide oléique.

(3) On peut également assembler les bandes de mica à l'aide de colle cellulosique, avant paraffinage.

La rapidité des mesures est souvent une condition essentielle de leur précision; ainsi A. MARCELIN n'a pu observer avec netteté le phénomène de saturation que grâce à son manomètre «anéroïde». Le dispositif qui vient d'être décrit est un appareil de zéro, et les mesures qu'il permet de faire sont assez lentes. Aussi ai-je été amené à réaliser par la suite des *manomètres à lecture directe*, qui ont en outre l'avantage de permettre l'étude de phénomènes à évolution rapide.

Voici la description de deux de ces appareils.

b. *Manomètre superficiel à suspension pendulaire* (1939) [53, 55].

Une pièce métallique P (fig. 7) est suspendue au plafond de la cage de l'appareil par deux fils de longueur égale dont chacun forme en V. Les branches des V sont

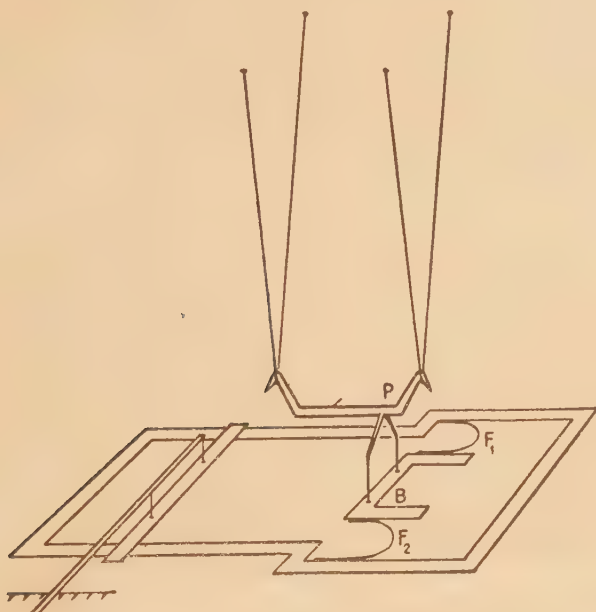


Fig. 7.

parallèles deux à deux. La pièce métallique est ainsi astreinte à ne se déplacer que par translation; tous les points de la pièce décrivent des arcs de cercle identiques lorsqu'on écarte ce balancier de sa position d'équilibre, et la force nécessaire pour la maintenir en une position quelconque a la même valeur quel que soit le point de la pièce où on l'applique; cette force est celle qui solliciterait vers sa position d'équilibre (en négligeant la masse des fils de suspension) un pendule fait d'un point matériel, de masse égale à celle de la pièce, attaché à une suspension de même longueur.

La pièce P porte deux aiguilles verticales qui pénètrent sans frottement dans deux petits trous pratiqués dans une barrière mobile B de mica paraffiné. Cette dernière sépare en deux compartiments la surface intérieure d'un cadre flottant; si la barrière vient à se déplacer sous la poussée d'un film, le déplacement s'arrête quand la force mise en jeu par le pendule écarté de sa position initiale équilibre la poussée.

La barrière a la forme particulière d'un rectangle auquel il manquerait l'un de

ses grands côtés. Au cours de ses translations, ses petits côtés se déplacent parallèlement aux bords du cadre. L'étanchéité est assurée par deux fils de soie F_1 et F_2 , attachés chacun à l'un des petits côtés de la barrière et au bord du cadre voisin. Chaque fil de soie a la forme d'un U lorsqu'il est tendu par la pression, la boucle demi-circulaire formée par la partie libre se prolongeant par deux portions rectilignes, guidées par le bord du cadre et le petit côté de la barrière. La pression agit comme sur une bandelette fictive ayant pour longueur celle de la tangente commune aux deux boucles; au cours des déplacements de la barrière, les demi-cercles formés par les boucles se déplacent de moitié en restant égaux à eux-mêmes; la longueur de la tangente commune reste donc constante en toute position.

Comme la force mise en jeu par le balancier est proportionnelle à ses écarts, tant que ceux-ci restent petits, les petits déplacements du balancier mesurent ainsi la pression du film avec une très bonne approximation, et le dispositif peut servir de manomètre à lecture directe.

Un dispositif optique amplifie ces déplacements dans une proportion connue; il consiste en une lentille ou un miroir concave, qui donne sur une échelle graduée l'image agrandie d'un fil métallique très fin fixé au balancier.

Un « piston » de mica paraffiné permet de comprimer ou de détendre le film à étudier (1).

Calcul des caractéristiques de l'appareil. — Soit m la masse de la pièce métallique.

Son poids mg se partage en deux composantes m_1g et m_2g appliquées respectivement aux deux points de suspension ($m = m_1 + m_2$). Si l'on néglige provisoirement la masse des fils de suspension, la projection horizontale de la force qui sollicite le pendule vers la position d'équilibre d'où il a été écarté d'un angle α est égale à $(m_1g + m_2g) \tan \alpha = mg \tan \alpha$ (fig. 8). Cette force se trouve équilibrée par la poussée du film, égale au produit pl de la pression superficielle par la longueur de la bandelette fictive. Par ailleurs, $\sin \alpha = \delta/L$, si δ est le déplacement horizontal du balancier et L la longueur de la suspension (2). D'où $p = mg \delta / L \cos \alpha$.

Dans l'appareil actuellement en service, l'angle α ne dépasse pas 0,4 radian; la valeur maximum de $1 - \cos \alpha$ est de l'ordre de $1/1000^\circ$; la proportionnalité des lectures à la pression superficielle peut donc être considérée comme exacte à $1/1000^\circ$ près.

La masse du pendule simple équivalent au dispositif est égale à la masse de la pièce P, plus la moitié de la masse totale des fils de suspension (cette dernière correction n'est généralement pas négligeable).

Si la longueur du pendule (distance des crochets d'attache de la pièce P au plafond de la cage) est de 49,05 centimètres, la masse du pendule simple équivalent, tel

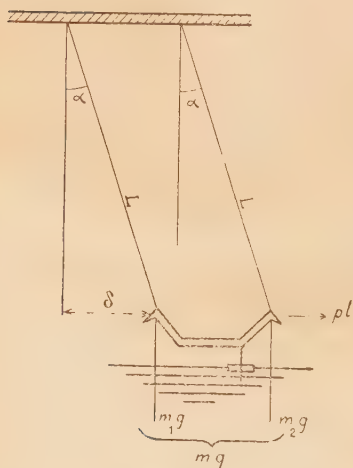


Fig. 8.

(1) On trouvera plus loin, à propos du micromanomètre à fil tendu, des renseignements complémentaires sur un montage qui convient également à l'appareil qu'on vient de décrire.

(2) Ou plus exactement la hauteur du triangle isocèle formé par un des fils de suspension en V.

que l'écart soit de 0,5 cm, pour une force de 10 dynes, doit avoir pour valeur $\frac{10 \times 49,05}{981 \times 0,5} = 1$ g. Dans ces conditions, l'amplification optique étant de 10, et la longueur de la bandelette fictive (tangente commune aux deux boucles) étant de 10 centimètres, une pression superficielle de 1 dyne/cm se manifestera par un déplacement de spot sur l'échelle de 5 centimètres. On peut évaluer facilement le demi-millimètre : l'appareil est donc sensible au $1/100^{\circ}$ de dyne/cm. Les pressions peuvent être mesurées jusqu'à 4 dynes/cm. Un jeu de surcharges que l'on peut fixer sur le balancier permet d'augmenter le domaine d'utilisation de l'appareil, aux dépens de la sensibilité bien entendu.

J'ai été amené dans certains cas à supprimer complètement la bandelette de mica, et à réduire l'organe flottant mobile à une double boucle de soie en forme d' ω (fig. 9). La pièce métallique ne porte alors qu'une seule aiguille verticale, qui pénètre dans un minuscule flotteur de mica attaché à la pointe intérieure de l' ω .

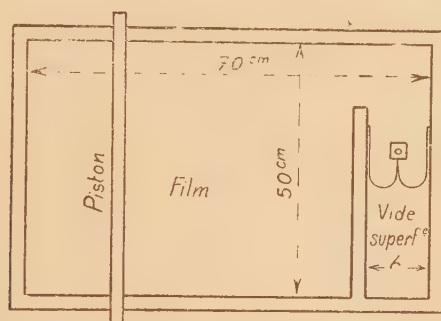


Fig. 9.

Cette disposition était celle d'un manomètre de très grandes dimensions (surface utile 3.000 cm²), utilisé pour le dosage des films protéiques (voir chapitre V); la figure 9 reproduit le schéma de l'appareil.

Correction de surface. — Dans l'appareil « géant » que je viens de mentionner, les erreurs de surface dues au déplacement de l'organe mobile (quelques centimètres carrés) sont pratiquement négligeables devant la surface du film étudié. Il n'en est pas de même avec un appareil de dimension courante, où une correction de surface doit être apportée. L'appareil doit être considéré comme un corps de pompe dont le fond se déplace proportionnellement à la pression. Dans le manomètre actuellement en usage, pour un déplacement du balancier d'un centimètre, la bandelette, longue de 7 centimètres, se déplace d'un centimètre; les boucles demi-circulaires, de 3 centimètres de diamètre, se déplacent chacune d'un demi-centimètre; le déplacement total équivaut à un déplacement d'un centimètre d'une bandelette fictive T_1T_2 longue de 10 centimètres (fig. 10). D'autre part, les chemins de glissement du piston sont distants de 10 centimètres. Dans ces conditions, grâce à un réglage approprié, la surface de la chambre d'expérience à *pression nulle* s'obtient en multipliant par 10 les lectures faites sur la règle, graduée en centimètres, devant laquelle se déplace le piston. Mais la surface *vraie* de la chambre d'expérience, pour une pression donnée, s'obtiendra en multipliant par 10 la lecture ci-dessus *augmentée de l'écart (en centimètres) de la barrière avec sa position de zéro*. Autrement dit,

comme cet écart est proportionnel à la pression, si l'on porte en coordonnées rectangulaires, en vraie grandeur, les lectures faites sur l'appareil (translations du piston et lectures de l'échelle), pour obtenir les surfaces vraies correspondant à chaque pression, on doit les lire sur le même graphique en *coordonnées obliques* (rapportées à un axe incliné de 10 p. 100, pour les caractéristiques ci-dessus et une amplification optique de 10).

Ce petit inconvénient est largement compensé par la commodité d'emploi du dispositif décrit (appareil robuste et indéréglable; mesures très rapides).

L'appareil permet l'enregistrement photographique des isothermes (voir p. 26); la correction de surface se fait alors automatiquement.

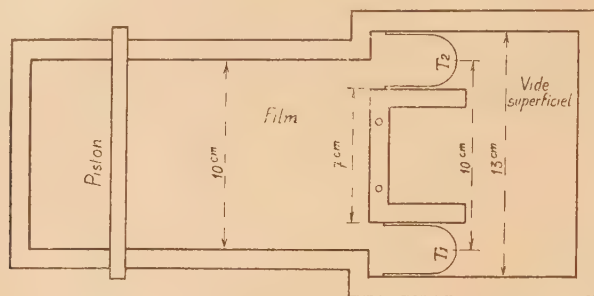


Fig. 10.

Cet appareil a l'inconvénient d'une sensibilité limitée au $1/100^{\circ}$ de dyne/cm. En vue de mesurer les pressions exercées par les gaz superficiels très dilués, j'avais été amené à réaliser un montage beaucoup plus sensible, dont voici la description.

c. Micromanomètre à fil tendu (1938) [52, 55].

Un cadre flottant rectangulaire est séparé en deux compartiments par un long fil de soie enduit de vaseline (fig. 11, F). Une tige horizontale B, suspendue librement

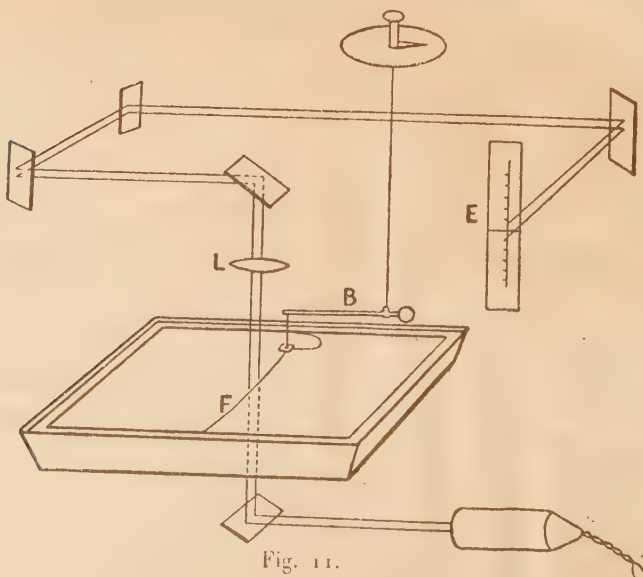


Fig. 11.

à un fil de torsion vertical, porte une aiguille verticale à son extrémité; cet équipement, grâce à un minuscule flotteur percé d'un trou, tend le fil de soie à la surface de l'eau depuis l'un des bords du cadre jusqu'au voisinage du bord opposé; une petite boucle de soie joint le flotteur au deuxième bord et assure l'étanchéité de la séparation.

Si l'on dépose un film dans l'un des compartiments, le fil tendu s'incurve en arc de cercle sous l'effet de la pression. On démontrera plus loin que, pour de petites courbures, la flèche du fil de soie est proportionnelle à la pression du film et inversement proportionnelle à la tension appliquée au fil de soie.

La partie médiane du fil de soie est éclairée à travers la cuve (une cuve de verre à fond plat); une lentille *L* projette son image sur une échelle graduée *E* où ses déplacements apparaissent amplifiés dans une proportion connue.

Comme le fil de soie est apériodique et pratiquement dépourvu d'inertie, les mesures seraient instantanées si elles n'étaient ralenties (surtout aux très grandes dilutions) par l'inertie du film lui-même.

Calcul des caractéristiques de l'appareil. — Soit *s* la longueur du fil, *t* la tension appliquée, *f* la flèche de l'arc de cercle, *r* le rayon de cet arc de cercle et *k* sa corde (fig. 12). La tension du fil incurvé par la pression *p* d'un film est égale à *pr*; cette

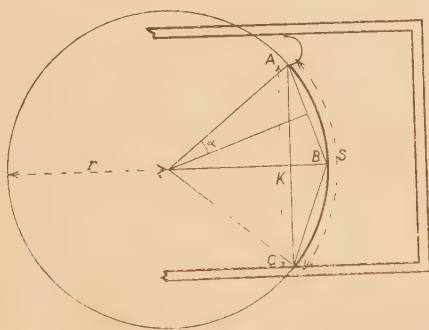


Fig. 12.

tension est égale en valeur absolue à la tension appliquée *t*, soit $t = pr$. Par ailleurs, dans le cercle dont le fil est un arc, le produit de la flèche par le diamètre diminué de la flèche est égal au carré de la demi-corde; soit $f(2r - f) = k^2/4$. Pour de petites courbures, la flèche étant négligeable devant le diamètre, et la corde se confondant avec l'arc de cercle sous-tendu, on peut écrire :

$$f \times 2r = s^2/4; \text{ d'où } r = s^2/8f; \text{ et } p = t/r = 8ft/s^2.$$

Toutefois un calcul est nécessaire pour préciser le domaine de validité de cette simplification.

De la relation $f(2r - f) = k^2/4$, on tire la valeur exacte de *r* que nous désignerons par *r_e* :

$$r_e = \frac{1}{2f} \left(f^2 + \left(\frac{k}{2} \right)^2 \right).$$

De l'expression simplifiée $2rf = s^2/4$, on tire une valeur approchée de *r* :

$$r_a = \frac{1}{2f} \left(\frac{s}{2} \right)^2.$$

Pour une pression donnée, le rapport entre la pression lue sur l'appareil et la pression vraie sera égal à r_e/r_a :

$$\frac{r_e}{r_a} = \frac{f^2 + (k/2)^2}{(s/2)^2} = \left(\frac{\text{corde AB}}{\text{arc AB}} \right)^2 \quad (\text{dans la fig. 11}).$$

ce qui est encore égal à $\left(\frac{\sin \alpha}{\text{arc } \alpha} \right)^2$ (α étant le quart de l'angle des normales du fil de soie à ses deux extrémités).

Ecrivons par exemple que cette expression ne doit pas être inférieure à 0,99 (ce qui signifie que la simplification n'entraîne pas d'erreur supérieure à 1 p. 100) :

$$\left(\frac{\sin \alpha}{\text{arc } \alpha} \right)^2 > 0,99, \text{ ou encore } \frac{\sin \alpha}{\text{arc } \alpha} > 0,995.$$

Pour que cette condition soit réalisée, l'angle α doit être inférieur à 10° environ. Pour $\alpha = 10^\circ$, la flèche, égale à $r \times (1 - \cos 2\alpha)$, a pour valeur 0,06 r , alors que la longueur de l'arc de 40° est voisine de 0,7 r . En fin de compte, l'erreur commise ne dépasse pas 1 p. 100 tant que la flèche reste inférieure au $1/12^\circ$ de la longueur du fil de soie; dans l'appareil décrit, le fil est long de 15 centimètres; la flèche devra donc rester inférieure à 12,5 mm. En pratique la flèche reste généralement inférieure à 7 ou 8 millimètres (déplacements de 7 à 8 centimètres sur l'échelle) et l'erreur commise ne dépasse pas 4 p. 1.000.

Signalons un danger d'erreurs plus considérables : l'augmentation de surface de la chambre d'expérience lors du déplacement du fil de soie. L'erreur commise en considérant la surface comme constante peut dépasser 1 p. 100. On peut la corriger en remarquant que l'aire comprise entre l'arc et la corde est peu différente des deux tiers du produit de la corde par la flèche.

Calcul de la sensibilité. — Avec le réglage couramment employé, un millième de dyne/cm se mesure par un déplacement d'image de 1 millimètre. Le fil de soie ayant une longueur de 15 centimètres, et le coefficient d'amplification optique étant de 10, on obtient cette sensibilité en appliquant au fil de soie une tension égale à :

$$t = \frac{0,001 \times 15^2}{8 \times 0,1 \times 0,1} = 2,82 \text{ dynes.}$$

Il serait facile d'obtenir des sensibilités supérieures, mais, du fait des impuretés superficielles (voir p. 26), les avantages qu'on en tirerait seraient illusoires, et il deviendrait impossible de compter sur la stabilité du zéro.

Détails de construction. — La figure 11 schématise l'ensemble du dispositif. Les rayons lumineux proviennent d'un projecteur : comme le moindre échauffement risquerait de produire des déséquilibres ou de minimes courants de convection susceptibles de fausser les mesures, il importe que le projecteur ne soit pas placé directement sous la cuve. Aussi les rayons lumineux subissent-ils avant d'y parvenir une ou deux réflexions; puis ils pénètrent verticalement de bas en haut à travers la cuve et la surface liquide, traversent l'objectif et subissent une réflexion sur un miroir à 45° (ou mieux, un prisme à réflexion totale) qui les renvoie horizontalement. Les rayons subissent encore trois réflexions sur des prismes ou des miroirs verticaux et longent la paroi intérieure de la cage de l'appareil, dans une galerie étanche à la lumière qui n'a pas été représentée sur la figure; en fin de compte l'image de la partie médiane du fil de soie se forme, face à l'opérateur, sur l'échelle encadrée dans la paroi antérieure de l'appareil. Cette image se déplace vers le haut (dans le cas de la fig. 11) sous l'action de la pression d'un film déposé dans le compartiment représenté à la gauche de la figure.

La monture de l'objectif peut être élevée ou abaissée au moyen d'une tige filetée, de façon à réaliser la mise au point (fig. 13). Le miroir à 45° placé au-dessus de l'objectif est solidaire de ce

dernier, afin que le chemin parcouru par la lumière, de la lentille à l'échelle, reste constant (condition nécessaire à la constance du coefficient d'amplification) (1).

On trouvera plus loin des détails complémentaires sur ce montage, après l'étude de la « seringue superficielle » qui lui est généralement associée.

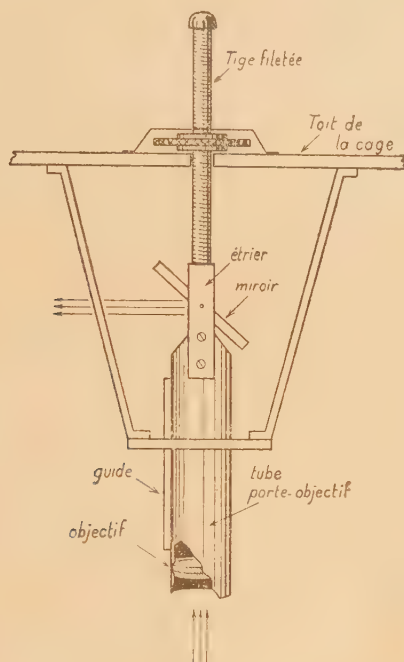


Fig. 13.

Formation d'un film de masse connue.

La masse d'un film, dans le domaine des fortes concentrations, est, *grosso modo*, de l'ordre d'un milligramme par mètre carré. Un film d'acide gras étalé dans un appareil du type courant et exerçant une pression de quelques dynes/cm pèse quelques centièmes de milligramme.

La détermination de la masse d'un film par pesée préalable du corps à étaler présente donc de sérieuses difficultés.

Cette méthode a pourtant été employée, en particulier pour l'étude des films de protéines, par HUGHES et RIDEAL [59] et par moi-même. HUGHES et RIDEAL employaient une microbalance spéciale et un manomètre superficiel du type courant (voir p.81). J'ai préféré construire un manomètre de très grandes dimensions (surface utile 3.000 centimètres carrés; schéma fig. 9); j'y déposais des parcelles solides, ou des traces liquides prélevées à la pointe d'un petit fil de platine, pesées au préalable au moyen d'une balance sensible au millième de milligramme. La masse du corps à étaler étant de l'ordre du dixième de milligramme, l'opération pouvait n'être pas trop imprécise.

(1) Le dispositif à fil tendu et le dispositif à suspension pendulaire peuvent s'adapter, d'une façon interchangeable, dans une cage pourvue du montage qu'on vient de décrire.

Mais l'artifice le plus couramment employé, en vue de former des films de masse connue, consiste à déposer à la surface de l'eau du manomètre une ou plusieurs gouttes calibrées d'une solution titrée du corps à étudier dans un solvant volatil non miscible à l'eau (le benzène convient parfaitement). Le solvant s'évapore en laissant subsister le film en surface.

Le benzène doit être distillé, et il est bon d'en vérifier la pureté en s'assurant qu'il ne subsiste aucune souillure superficielle appréciable après évaporation de quelques gouttes de solvant pur déposé à la surface de l'eau. L'obtention de gouttes régulières demande quelques précautions; j'ai obtenu de bons résultats grâce à l'emploi d'une pipette compte-gouttes fixée à un support au-dessus de la surface liquide et commandée à distance au moyen d'un tuyau de caoutchouc et d'une pince de Monr. L'emploi de solvants trop volatils doit être évité : les gouttes de solution risqueraient de se concentrer notablement par évaporation avant de tomber de la pipette (1).

Notons que l'usage d'une solution titrée présente l'avantage de permettre la formation de films à partir de certains corps (comme l'acide stéarique ou le cholestérol) qui ne s'étaient pas spontanément.

Mais la technique de la solution titrée est d'un emploi difficile lorsqu'il s'agit de former des films extrêmement dilués. Un film gazeux d'acide myristique, par exemple, exerçant une pression d'un centième de dyne/cm, pèse environ $1/1.000^{\circ}$ de milligramme au mètre carré, soit, *grosso modo*, $3/100.000^{es}$ de milligramme pour la surface du micromanomètre. Une goutte de benzène pesant environ 0,03 g, la solution titrée à utiliser pour obtenir un tel film devrait être « au millionnième »; et il faudrait alors être certain que le benzène contienne moins d'un cent-millionième d'impuretés stables.

En outre l'évaporation complète du solvant demande un certain temps. La goutte de benzène disparaît en quelques secondes, mais laisse subsister une couche invisible qui exerce une pression mesurable 6 à 8 minutes après l'étalement; or, comme on le verra plus tard, il est difficile d'éviter pendant un temps aussi long l'absorption d'impuretés superficielles qui seraient gênantes si l'on se propose de mesurer des pressions très faibles.

Il est alors préférable d'avoir recours, non à une dilution « à trois dimensions » dans un solvant, mais à une dilution « à deux dimensions », c'est-à-dire à la détente superficielle, dans une proportion connue, d'un film de concentration initiale connue.

J'ai employé concurremment deux méthodes de dilution superficielle : la méthode du canal gradué, et la méthode de la seringue superficielle.

a. *Canal gradué*. — Cette technique, commode et relativement précise malgré son aspect quelque peu empirique, est applicable aux films qu'un souffle d'air amène à occuper une surface bien déterminée. Précisons, en anticipant sur l'exposé des résultats expérimentaux, que c'est le cas, assez général, des films dont l'isotherme (schéma fig. 2) présente un palier long et bas (vaporisation ou sublimation) se raccordant, au « point de DEVAUX » (D), avec une courbe à pente assez raide, correspondant à un état condensé relativement peu compressible. Le film « rassemblé par le souffle » se trouve ainsi à une concentration très voisine de celle que représente le

(1) L'emploi d'une micropipette munie d'un caoutchouc épais que l'on serre à l'aide d'une pince de Monr donne de meilleurs résultats. (Note ajoutée en 1947.)

point de DEVAUX, si le jet d'air n'est pas trop fort. Un étalonnage préalable, nécessitant l'emploi d'une solution titrée, permet de connaître la concentration du film correspondant à l'état «rassemblé». Ceci fait, on forme un film, par contact direct si possible, à l'intérieur d'un canal gradué de mica paraffiné fermé par une petite barrière (fig. 14); puis on mesure la surface occupée par le film dans le canal sous un faible jet d'air, en rendant visible la lisière du film au moyen de quelques grains de talc. On met alors le canal en communication avec la chambre d'expérience du manomètre, dont la surface vient d'être très soigneusement nettoyée; le film se répand en se diluant dans une proportion connue; on aide à sa diffusion au moyen du jet d'air; on mesure la pression quand l'équilibre est atteint.

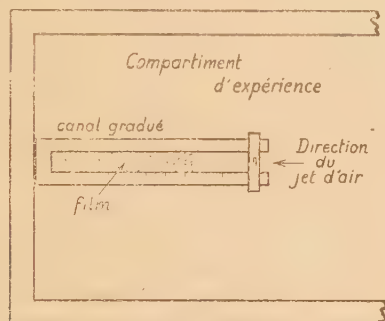


Fig. 14.

b. *Seringue superficielle* [54, 55]. — Une méthode plus générale et plus précise, mais qui suppose la parfaite stabilité du film à étudier, consiste à utiliser une sorte de seringue superficielle fermée par un clapet formant soupape de sûreté. Le principe présente quelque analogie avec celui du manomètre à soupape jointive d'André MARCELIN [71] : un film, comprimé à l'intérieur de la seringue, force le clapet lorsque sa pression atteint une valeur donnée, et s'échappe alors de la seringue pour se répandre dans la chambre d'expérience du manomètre où il se dilue dans une proportion connue. Chaque nouvelle compression fera échapper une quantité de film proportionnelle à la translation du piston correspondante; et la quantité totale du film introduit dans la chambre au cours de compressions successives sera proportionnelle à la translation du piston mesurée à partir du point où le film a commencé à s'échapper. Ainsi, la surface de la chambre d'expérience étant supposée constante, après chaque compression (suivie de l'attente nécessaire à l'établissement de l'équilibre), il y aura proportionnalité entre la densité superficielle du film dilué et la translation totale du piston de la seringue mesurée à partir de la position correspondant au premier «détachement». Supposons que la soupape soit réglée de telle façon que le film commence à s'échapper lorsque sa pression atteint 1 dyne/cm : une étude préalable du même film avec un manomètre de type courant aura fait connaître la concentration superficielle correspondant à une pression d'une dyne/cm, ce qui permettra de calculer la concentration du film dilué correspondant à chaque stade de l'opération.

Les courbes tracées à partir des lectures faites au moyen d'un tel dispositif seront des courbes *pressions-densités* (1), et non des courbes *pressions-surfaces* comme celles

(1) Voir ci-dessous (p. 30) la définition de la densité superficielle.

qu'on obtient en comprimant simplement le film dans la chambre d'expérience. Le système pressions-densités est le système de choix pour représenter les pressions des films gazeux : la loi de MARIOTTE y est figurée par une droite passant par l'origine.

Pour éviter que des forces capillaires, tendant à appliquer le clapet sur son siège, n'entraînent des retards au décollement (1), j'ai utilisé comme clapet une bande pivotante, qui vient reposer sur son siège situé en un point peu éloigné du centre de rotation : les forces capillaires sont ainsi démultipliées par un levier du premier genre ; le siège du clapet est taillé en biseau aigu de façon à réduire ces forces au minimum. La figure 15 représente un modèle de seringue superficielle (2). Un équipage suspendu à un fil de torsion auxiliaire appuie le clapet C sur son siège et permet le réglage de la pression d'échappement.

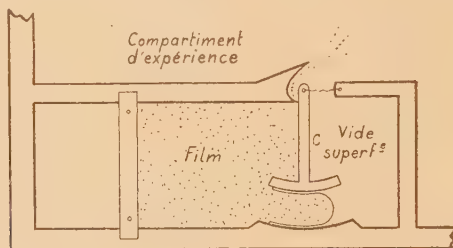


Fig. 15.

La méthode suppose, ai-je dit, la parfaite stabilité du film à étudier. Si le film est légèrement soluble (cas de l'acide oléique par exemple), l'échappement du film commencera, à chaque nouvelle compression, un peu plus loin qu'à la position d'arrêt du piston à la fin de la compression précédente. J'ai tenté d'y remédier en détendant le film dans la seringue aussitôt après chaque compression (la solubilité d'un film décroissant avec sa pression superficielle) ; néanmoins il y a des cas où la méthode de la seringue est inapplicable.

COMPLÉMENTS À LA TECHIQUE MANOMÉTRIQUE.

Enregistrements photographiques des mesures micromanométriques [55].

J'ai pu obtenir de tels enregistrements en associant une seringue superficielle avec un micromanomètre à fil tendu, dans la chambre d'expérience duquel la seringue vient déboucher. L'image normale du fil de soie sur l'échelle graduée (raie sombre sur fond clair) est remplacée par une raie lumineuse sur fond sombre, grâce à une sorte d'éclairage ultramicroscopique obtenu au moyen d'un léger dérèglement du miroir placé sous la cuve. Une fente verticale placée derrière l'échelle transforme cette raie lumineuse en un véritable spot. Ce spot est intercepté par un papier photographique vertical fixé à plat, dans un plan très voisin du plan de l'échelle,

(1) Voir thèse d'A. MARCELIN [71].

(2) On remarquera la forme d'ancre donnée au clapet, et la disposition particulière du fil de soie qui assure l'étanchéité : ces particularités ont pour but de maintenir constant le couple appliqué à l'équipage par un film de pression donnée, lorsque la position de la bandelette vient à varier. La même disposition donnée à la bandelette pivotante de l'appareil décrit plus haut (p. 13) permettrait d'utiliser cet appareil comme manomètre à lecture directe.

et susceptible de se déplacer dans son plan en effectuant des translations identiques à celles du piston de la seringue, et commandées par ces dernières.

En raison de l'attente nécessaire à l'établissement de l'équilibre après chaque nouvelle introduction de film (quelques secondes pour des pressions de l'ordre du dixième de dyne/cm), il est impossible d'obtenir avec ce dispositif des enregistrements continus; on inscrit une série de points très bien alignés. (Voir planches photographiques, page 24 bis.)

Détails de construction. — La figure 16 donne le schéma du dispositif de commande du piston (1) et du dispositif photographique. Deux chariots C_1 et C_2 coulissent sur des glissières G. Le chariot C_1 porte une tige horizontale munie de deux aiguilles verticales qui pénètrent dans deux petits trous pratiqués dans le piston de la seringue. Le chariot C_2 porte le support vertical S du papier photographique. Ce support pénètre dans la galerie étanche à la lumière (mentionnée plus haut) par une

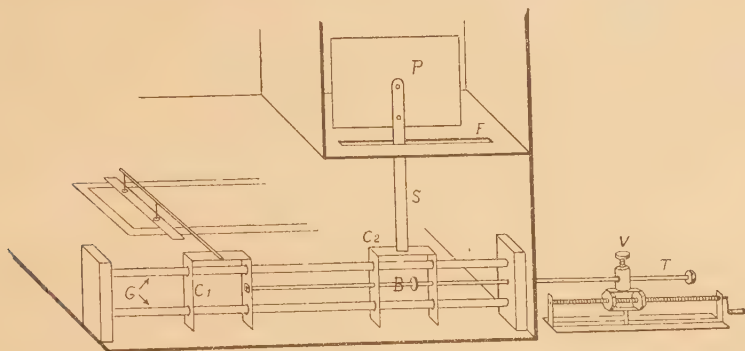


Fig. 16.

fente F garnie de velours noir. Le papier photographique est fixé en P sur une plaque de contre-plaqué. Une tige T, qui peut être manœuvrée soit directement à la main, soit (après serrage de la vis V) au moyen d'une tige filetée munie d'une manivelle, commande les translations du chariot C_1 dont elle est solidaire; elle commande également, grâce à la butée B, les translations du chariot C_2 . La commande par butée permet de ramener le piston en arrière après chaque compression sans entraîner le papier photographique dans le mouvement rétrograde.

Le moindre ébranlement pouvant avoir pour effet une ouverture prématurée du clapet, il importe que tout l'appareil soit solidement fixé à un support très stable (paillasse de maçonnerie).

La manœuvre comporte les opérations suivantes :

Formation d'un film dans la seringue;

Compression dépassant légèrement un premier échappement du film;

Retour du piston en arrière (par exemple 5 tours de manivelle);

Nettoyage impeccable de toutes les surfaces, sauf de l'intérieur de la seringue;

Enregistrement d'un point (correspondant à une pression nulle);

Translation du piston en avant (10 tours de manivelle) suivie aussitôt d'un retour

en arrière (5 tours);

Enregistrement d'un point, après attente nécessaire à l'établissement de l'équilibre du film;

Nouvelle translation (10 tours), etc.

Un éclairage inactinique permet de suivre les opérations.

(1) Le dispositif de commande du piston décrit est celui du manomètre à suspension pendulaire monté en dernier lieu à Montpellier, très préférable à celui du micromanomètre utilisé auparavant à Paris, où le chariot de commande du piston était directement porté par une vis sans fin très longue (irrégularités inévitables).

*Enregistrements photographiques obtenus avec le manomètre
à suspension pendulaire.*

Un manomètre à suspension pendulaire a été substitué au dispositif à fil tendu, dans le montage qui vient d'être décrit. La seringue superficielle était supprimée, et les films étaient simplement comprimés ou détendus par un piston dans la chambre d'expérience. Des enregistrements photographiques continus ont été obtenus sans difficulté; la correction de surface (voir p. 17) se faisait automatiquement grâce à l'emploi d'une fente inclinée de 10 p. 100.

IMPURETÉS, SUPERFICIELLES ET NETTOYAGE DES SURFACES LIQUIDES.

Les progrès accomplis dans la sensibilité des appareils de mesure seraient illusoires si l'on ne disposait pas d'une bonne technique du «vide superficiel», c'est-à-dire d'une méthode permettant le nettoyage impeccable des surfaces liquides.

Remarquons qu'une impureté minime, par exemple un fragment de film d'acide myristique occupant 1 centimètre carré lorsqu'il est rassemblé par le souffle, exerce encore après détente à 300 centimètres carrés une pression superficielle de près de 0,03 dyne/cm, se mesurant par un déplacement de spot de près de 3 centimètres sur l'échelle du micromanomètre à fil tendu réglé comme il a été dit plus haut. Les anciennes méthodes de nettoyage superficiel, «essuyage» des surfaces au papier

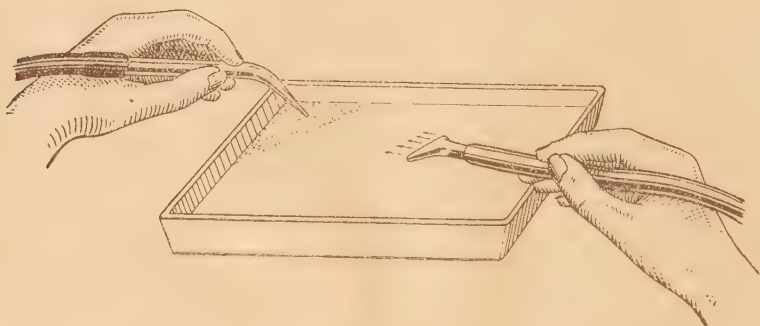


Fig. 17.

de soie ou râclage avec des réglettes, laissent subsister des traces de film et sont insuffisantes lors de l'étude des pressions très faibles. La seule méthode utilisable, au degré de précision envisagé, est la méthode de «nettoyage par le vide», que j'ai mise au point en collaboration avec FAHRE-EMIR en 1929 [49, 40]. Cette méthode consiste à rassembler dans un angle du cadre les impuretés superficielles décelées par quelques grains de talc, au moyen d'un faible jet d'air filtré sur du coton, et à les aspirer au ras de la surface, sous la pression du jet d'air, à la pointe d'un ajutage de verre très fin relié à une trompe à vide (fig. 17). Cette technique permet en outre d'aller chercher les impuretés en tous les points de la surface liquide, quelle que soit la forme des pièces qui l'encombrent ou qui la délimitent. Un inconvénient de la méthode est la baisse inévitable du niveau de l'eau dans la cuve; mais cette baisse est très faible quand l'ajutage est assez fin. Même alors l'inconvénient serait grave dans le cas des appareils (type LANGMUIR) où la cuve doit être remplie d'eau

exactement au ras des bords; il est sans importance si les organes qui limitent les surfaces flottent librement à la surface de l'eau, simplement guidés par des tiges verticales, ce qui est le cas de tous les appareils décrits (où ces organes sont faits de mica paraffiné).

Talquage. — L'emploi du talc est indispensable à plus d'un titre dans l'étude des phénomènes superficiels. Le talquage est nécessaire pour faciliter le nettoyage des surfaces, et pour vérifier leur pureté; la constatation d'une pression nulle est un critérium insuffisant d'absence totale de souillures; on risque en particulier des erreurs de surface, car certains films occupent de la place sans exercer de pression mesurable; c'est le cas en particulier des films de paraffine, qui se produisent parfois lorsqu'une goutte de benzène vient à effleurer un organe paraffiné. Le talquage sert encore à vérifier l'immobilité d'un film, à déceler l'échappement du film enfermé dans la seringue superficielle, à mesurer la surface d'un film dans un canal gradué; il sert aussi à examiner l'état physique d'un film (les films gazeux se compriment sous le souffle, les films liquides tourbillonnent, les films solides restent immobiles ou se brisent en étoile, etc.). En un mot, le talc sert à *voir le film*.

Il est bon d'employer du talc privé de ses impuretés grasses par un chauffage prolongé; il convient de le saupoudrer très discrètement. Le talc est peu visible si l'on se sert d'une cuve d'émail blanc: j'ai employé dans ce cas de la poudre de fusain.

Réapparition des impuretés. — Pour éviter une réapparition rapide d'impuretés superficielles, il importe de prendre une série de précautions extrêmement minutieuses. L'eau de l'appareil est soigneusement distillée, bidistillée si cela est nécessaire; on la remplace plusieurs fois par jour s'il le faut. La cuve (cuve de verre de préférence) est fréquemment nettoyée au mélange sulfochromique, ainsi que les récipients qui servent à recueillir et à conserver l'eau distillée (éviter les tuyaux de caoutchouc pour les transvasements). Les cadres et bandelettes sont replongés dans le bain de paraffine fondue, une fois ou deux par semaine; la paraffine est renouvelée dès qu'elle commence à manifester la moindre activité superficielle. Tous les organes qui doivent venir au contact de l'eau sont maniés avec des pinces pour éviter la « contamination » par les doigts de l'expérimentateur. L'appareil est enfermé dans une cage vitrée que l'on ferme aussitôt que possible après le nettoyage des surfaces, tant pour éviter les courants d'air au moment des mesures que pour mettre la surface liquide à l'abri des poussières de l'air. Aucun corps gras n'est conservé dans la cage de l'appareil, une évaporation lente pouvant être à craindre (MÉRIGOTX [73]). Pour la même raison on s'abstient de cirer ou d'encaustiquer les parois intérieures de la cage de l'appareil.

Malgré toutes ces précautions, il n'a jamais été possible d'éviter complètement l'adsorption d'impuretés superficielles exerçant une pression mesurable, mais seulement de la retarder. Dans les meilleures conditions, le délai n'est que de quelques minutes. C'est une des raisons pour lesquelles la rapidité des mesures est une condition essentielle de leur précision.

ANNEXE AU CHAPITRE I.

Comparaison entre la méthode de l'anneau
et la méthode différentielle.

Les mesures tensiométriques sont à peu près les seuls utilisables pour l'étude des *couches inter-faciales* comme pour l'étude des films *superficiels d'adsorption* (en équilibre avec le liquide sous-jacent).

Il m'a paru nécessaire de comparer directement la méthode différentielle et la méthode d'arrachement, afin de vérifier la validité de cette dernière lorsqu'elle est appliquée à des surfaces tapissées d'un film.

A cet effet, j'ai accouplé un manomètre à suspension pendulaire (monté sur une cuvette 9×12 cm) avec un tensiomètre de Lecomte du Nouy.

La pression superficielle décroissait au cours de chaque opération tensiométrique, à cause de l'augmentation de surface du film due à l'ascension de l'anneau et à l'étirement du ménisque.

Bien entendu, c'était la pression de début d'arrachement, et non la pression initiale, qu'il y avait lieu de comparer avec les indications du tensiomètre.

Chaque arrachement entraînait une perte de film notable, car une lame mince se formait sur l'anneau. Ce dernier était passé à la flamme entre chaque mesure, et les pertes de matière successives rendaient inutile l'emploi d'un piston pour détendre le film.

Tant que les films examinés étaient des films liquides (acide oléique, tricaprène, cholestérol), j'ai trouvé, aux erreurs d'expérience près, une bonne concordance entre les deux séries de mesures. Le film d'acide palmitique même, film encore très plastique, donnait également de bonnes concordances. Mais des divergences systématiques, et très considérables, sont apparues lors de l'examen de films de tristearine (film solide) et de films de diverses protéines (films visqueux à très grosses molécules, ayant la propriété de se gélifier superficiellement sous pression et d'une façon non immédiatement réversible).

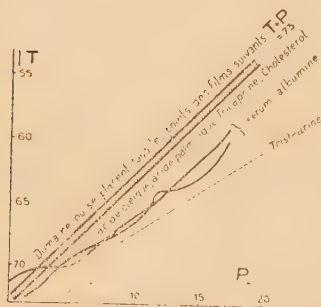


Fig. 18.

Si l'on porte en abscisses (fig. 18) les pressions superficielles fournies par le manomètre, en ordonnées les tensions fournies par l'appareil de Lecomte du Nouy, tous les points obtenus avec les films liquides et les films d'acide palmitique se placent sur une droite à 45° passant par l'origine (point $P = 0$, $T = 73$) avec une approximation de $0,3$ dyne/cm ($P + T = 73$ dyne/cm $\pm 0,3$).

Les quelques points obtenus avec des films de tristearine accusent des divergences considérables (il y a des points pour lesquels $P + T = 80$ dynes/cm).

Quant aux mesures faites avec des films de protéines, elles donnent des séries de points aberrantes et parfaitement incohérentes. Les deux courbes sinusoïdales de la figure 18 représentent deux séries de points obtenus avec des films de serum-albumine (voir chapitre V).

Il n'y a pas lieu d'attribuer ces anomalies à la différence essentielle des méthodes (1). L'explication en paraît simple : alors que les films liquides transmettent parfaitement les pressions superficielles, les films solides ou très visqueux les transmettent beaucoup moins bien. La difficulté que l'on trouve à nettoyer « par le vide » les films solides ou certains films protéiques, fait d'observation courante, s'explique par des raisons analogues : l'ajutage aspire quelques millimètres carrés de film, comme on s'en rend compte par le taillage, mais le film ne se reforme pas sur le trou. De même, lors de l'ascension de l'anneau, l'ensemble du film tend à se resserrer radialement vers un point correspondant à la position initiale du centre de l'anneau ; pour les films liquides, dont les molécules glissent sans difficulté les unes contre les autres, ce mouvement d'ensemble a lieu sans que l'isotropie superficielle se trouve altérée ; pour les films solides ou très visqueux, le mouvement centripète étant symétrique, et rien ne venant faire travailler le film au cisaillement, il y a « embouteillage »

(1) DERVICHIAN et CLARK [27] attribuent à la brisure de la couche le fait que l'on trouve des valeurs croissantes de la tension si l'on effectue plusieurs mesures tensiométriques sur un même film ; ce qui n'explique que partiellement les particularités signalées ici.

des molécules qui viennent s'épauler les unes les autres, et ne parviennent plus librement jusqu'au centre. Dès lors une dépression peut subsister dans la région centrale, région où l'on mesure les *tensions*, par rapport aux régions périphériques, où l'on mesure les *pressions* au manomètre.

J'explique d'une façon tout à fait analogue les résultats anormaux obtenus avec l'appareil à lame verticale de DERVICHIAN sur les films protégés [20] (voir chapitre V). Au cours de la compression, un moment vient où les molécules « s'embouteillent » autour de la lame qui émerge en entraînant du film, et la pression n'est plus correctement transmise à cette dernière.

Dans un cas comme dans l'autre, ce n'est pas le principe de la méthode qui est en cause, mais le mouvement centripète auquel est soumis le film, *du fait de la petitesse de l'organe mobile de l'appareil*.

J'ai signalé plus haut que la pression superficielle décroissait au cours de l'ascension de l'anneau. L'augmentation de surface libre due à la formation du ménisque peut atteindre 1 à 2 centimètres carrés. Si la surface de la cuve est petite, l'accroissement d'aire relative due au ménisque peut avoir pour effet une forte diminution de la pression superficielle, surtout si le film examiné est peu compressible. Avec des films de cholestérol, films très peu compressibles, la chute de pression au cours d'une mesure tensiométrique pouvait atteindre 6 dynes/cm, malgré la surface relativement grande du compartiment d'expérience (60 centimètres carrés environ). Si la surface initiale occupée par le film de cholestérol avait été cinq fois plus petite, soit 12 centimètres carrés (ce qui représente approximativement la surface d'un verre de montre moyen), il aurait été impossible, du fait de la détente opérée sur le film pendant la montée du ménisque, de mesurer autre chose que la tension superficielle de l'eau pure, même si la pression initiale avait été de 30 dynes/cm.

Or d'innombrables mesures ont été faites par divers auteurs, à l'aide de la méthode de l'anneau, en vue d'étudier la tension superficielle de certaines solutions (savons par exemple) [70], c'est-à-dire en réalité d'évaluer l'abaissement de tension superficielle provoquée par un film d'adsorption, de formation plus ou moins rapide. Si l'adsorption du film est lente par rapport à la durée d'une mesure (ce qui est le cas pour les solutions diluées de savon), le film (d'acide oléique ou d'oléate de soude) étant par ailleurs assez peu compressible, l'emploi généralisé de verres de montre pour toutes ces mesures a été certainement la cause d'erreurs systématiques considérables, les abaissements de tension superficielle constatés étant forcément toujours très inférieurs à la véritable pression superficielle initiale (1). De plus, dans le cas de mesures successives faites sur une série de verres de montre contenant des solutions de concentrations différentes, de minimes différences de diamètre entre un verre de montre et le suivant pouvaient entraîner des discontinuités notables dans la courbe des résultats.

Je citerai pour conclure les termes mêmes de DERVICHIAN et CLARK [27], qui recommandent d'utiliser le tensiomètre à anneau « avec un certain discernement, lorsqu'il s'agit de l'étude de couches d'adsorption ». Dans le cas où la méthode de l'anneau est la seule que l'on puisse employer, il est indispensable d'opérer sur une surface assez grande pour que l'erreur due à l'aire du ménisque soit négligeable (2).

CHAPITRE II.

COUCHES MONOMOLÉCULAIRES DE DIVERS CORPS GRAS.

NOTE PRÉLIMINAIRE : UNITÉS ET SYSTÈMES DE RÉFÉRENCE.

Les pressions superficielles p (forces par unité de longueur) se mesurent en *dynes par centimètre*.

Il est particulièrement commode de rapporter la pression exercée par un film donné à la surface moyenne dont dispose chaque molécule du film (3). Une telle surface se mesure commodément en angströms carrés ($1 \text{ Å}^2 = 10^{-16} \text{ cm}^2$).

Suivant les cas, on emploiera pour représenter les isothermes superficielles, soit le système de référence *pressions-surfaces* (p -S), soit le système *pressions-densités*

(1) La technique qui consiste à ne pas aller jusqu'à l'arrachement atténue évidemment ces erreurs, sans les supprimer.

(2) Voir également les critiques formulées par DOGNON et ABRIBAT [39].

(3) Il s'agit d'une molécule vraie, et non d'une molécule-gramme.

(p - δ), la densité superficielle δ (1) étant l'inverse de la surface moléculaire et se mesurant en $\text{\AA}^{-2}$. Dans le cas des films protéiques, où la masse moléculaire est mal connue (et où elle est même parfois l'inconnue que l'on se propose de déterminer), on ne connaît pas la surface moléculaire; aussi remplace-t-on la densité superficielle par la *concentration superficielle* ou masse unitaire du film, mesurée en milligrammes par mètre carré (système p -C).

Dans le système pressions-surfaces, la loi des gaz parfaits (transposée à deux dimensions) sera représentée par l'hyperbole $p = RT/\pi S$. Pour $T = 19^\circ \text{ cent.}$ ou 292° K. , $RT/\pi = 400 \cdot 10^{-16} \text{ cgs.}$ Si S est évalué en $\text{\AA}^2$, la loi de MARIOTTE-GAY-LUSSAC s'écrit donc à cette température : $p = 400/S$.

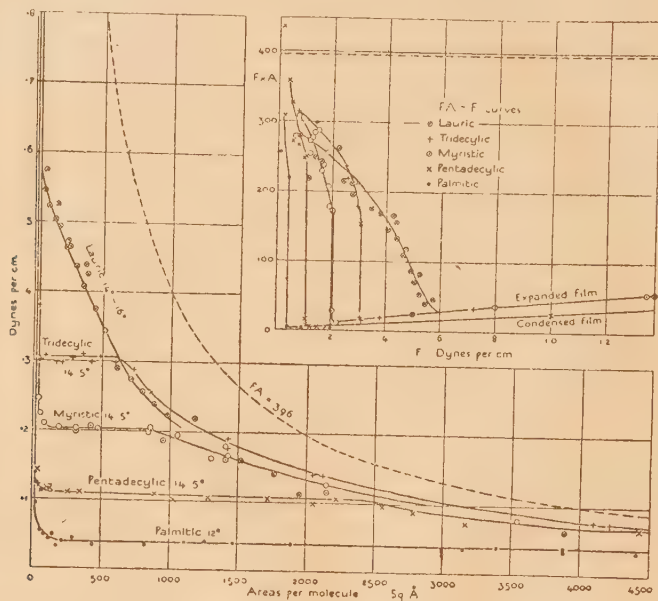


Fig. 19.

Dans les systèmes pressions-densités et pressions-concentrations, la loi des gaz parfaits est représentée par une droite passant par l'origine. Dans le système pressions-densités, cette droite est la même à une température donnée quel que soit le film étudié. A 19° cent. , son équation sera $p = 400 \delta$ ($\text{\AA}^{-2}$). Dans le système pressions-concentrations, la pente de la « droite de MARIOTTE » varie bien entendu avec chaque film, puisqu'elle dépend de la masse moléculaire du corps étudié.

A l'époque où j'ai entrepris les recherches qui font l'objet de cet exposé, les films dilués avaient été étudiés par André MARCELIN et par ADAM et JESSOP.

A. MARCELIN [71] avait montré que le film d'acide oléique se détendait indéfiniment, contrairement à ce qu'affirmaient les premiers expérimentateurs. Au delà du point où les pressions superficielles cessent d'être mesurables avec les appareils ordinaires, il avait tenté leur étude à l'aide de dispositifs spéciaux (progression du front de la couche). Dans ce domaine, les pressions ont paru suivre une loi

(1) Le mot « densité » étant pris ici dans le même sens que dans la « densité de la population » par exemple.

hyperbolique; mais la loi de MARIOTTE-GAY-LUSSAC n'était applicable, d'après MARCELIN, qu'à la condition de remplacer le coefficient R des gaz par un coefficient vingt fois plus faible. MARCELIN expliquait cette particularité par des associations moléculaires.

Par contre, ADAM et JESSOP [3], ayant étudié les films dilués de divers corps gras, avaient établi l'existence de paliers très longs et très bas (paliers de vaporisation ou de sublimation) correspondant certainement à la coexistence de deux phases monomoléculaires en équilibre, une phase condensée et une phase très diluée analogue à une vapeur. Au delà de l'extrémité de ce palier, seule subsiste la phase diluée, qui est à nouveau susceptible de se détendre : la courbe des pressions dans ce domaine se trouve en-dessous de l'hyperbole de MARIOTTE $pS = RT$ (R étant le même coefficient que pour les gaz), mais paraît se rapprocher de cette hyperbole aux grandes dilutions (fig. 19).

CONTRIBUTIONS EXPÉRIMENTALES PERSONNELLES.

1° Vapeurs saturantes.

Il paraissait y avoir une contradiction entre les résultats de MARCELIN et ceux d'ADAM et JESSOP, en ce qui concerne les basses pressions. J'ai pu, en 1929, lever cette contradiction [49] et montrer, au moyen du dispositif de MARCELIN perfectionné par l'adjonction de fils de soie, que l'isotherme de l'acide oléique (1) aux très basses pressions était en réalité assez semblable aux courbes d'ADAM et JESSOP. Toutefois le « palier de vaporisation » de l'acide oléique est imparfait; aussitôt après le « point de DEVAUX » assez anguleux (vers 60 Å^2 par molécule), il débute par un large arrondi qui n'est pas très différent d'un arc d'hyperbole (région qui a pu être prise pour la courbe de détente d'un gaz). La courbe devient ensuite, insensiblement, presque horizontale; et *beaucoup plus loin* (vers 1200 Å^2), la pression de vapeur saturante étant d'environ $0,1$ dyne/cm, la courbe redescend nettement : c'est là seulement que débute le domaine du film gazeux. Au début de la détente gazeuse, la pression est notablement plus faible que $p = RT/S$; mais à de plus grandes dilutions la loi des pressions tend vers la loi $pS = RT$, R étant le même coefficient que pour les gaz à trois dimensions (2).

Ayant attribué tout d'abord l'imperfection du palier de vaporisation à des impuretés de l'acide oléique, j'ai recommencé les mesures sur des échantillons d'acide oléique pur et frais de diverses provenances, et j'ai toujours trouvé des arrondis à peu près identiques (3).

La figure 20 représente la courbe de compression d'un film obtenu avec de l'acide oléique provenant de la maison MERCK (étalé sur $N/100 \text{ HCl}$).

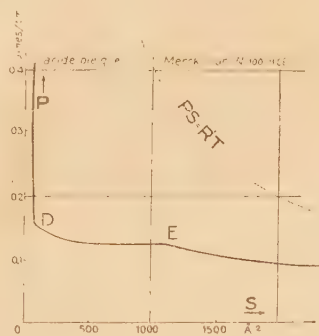


Fig. 20.

(1) Étalé sur $N/100 \text{ HCl}$.

(2) Les résultats publiés en 1929 [49], obtenus vraisemblablement avec un acide oléique altéré, n'ont jamais été retrouvés exactement par la suite; les valeurs données ici (mesures faites sur des échantillons frais) sont beaucoup plus certaines.

(3) Les fils d'acide myristique, par contre, possèdent un palier de vaporisation à peu près parfait.

Ne pensant plus pouvoir attribuer l'arrondi du palier de l'acide oléique à des impuretés, j'ai tenté de l'expliquer par les considérations suivantes. A trois dimensions, lorsqu'une phase liquide se forme aux dépens d'une phase vapeur, la phase liquide se sépare spontanément à cause de son poids. A deux dimensions, rien ne venant séparer la phase condensée de la phase vapeur, il devient possible que la phase condensée reste sous forme d'un brouillard très fin de petits agglomérats plans, finement mélangé avec la phase vapeur formée de molécules isolées (ces agglomérats ont du reste une existence statistique, et échangent sans cesse des molécules avec la phase vapeur). Dès lors la pression superficielle exercée par le mélange sera la somme de la pression de vapeur saturante et de la pression cinétique exercée par le brouillard superficiel de petits agglomérats, terme non négligeable si le brouillard est assez fin. On trouvera plus loin (chapitre IV) la justification théorique de cette manière de voir.

Notons, à l'encontre de cette hypothèse, les irrégularités observées par divers auteurs (DERVICHIAN, ADAM et HARDING) lors de l'étude du potentiel de surface des films à l'état de vapeur. Ces auteurs concluent à l'existence d'« îlots » macroscopiques de film condensé.

Pourtant on remarquera qu'un film, d'acide oléique ou d'acide myristique, décelé par du talc saupoudré à peu près régulièrement, se détend à partir du point de DEVAUX d'une façon sensiblement homogène. Par ailleurs, les mesures électriques de GUYOT [57] (antérieures à celles d'ADAM et HARDING) ne montrent pas de fluctuations le long du palier de vaporisation (1) ; RIDEAL et SCHULMAN [81] indiquent que de telles fluctuations disparaissent si le film étudié a atteint son équilibre, ce qui peut demander beaucoup de temps.

Ainsi la question ne paraît pas absolument résolue. Son importance dépasse celle de l'interprétation d'une minime imperfection de palier, car, comme on le verra, l'hypothèse d'agglomérats composés d'un très petit nombre de molécules rend compte du comportement de films, comme ceux de certains triglycérides, dont l'isotherme sur une très grande longueur paraît pouvoir être considérée comme un « palier » extrêmement imparfait.

Remarque. — La pression de vaporisation superficielle de l'acide oléique et de l'acide myristique a parfois été trouvée un peu plus élevée sur l'eau distillée que sur l'eau légèrement acidulée; ainsi, pour l'acide myristique, une mesure sur l'eau distillée fraîche a donné $p_{vap} = 0,19$ dynes/cm; sur N/100 HCl [vers 19°] $p_{vap} = 0,16$ dynes/cm (particularité à rapprocher des décalages de la courbe des hautes pressions — voir plus loin page 37).

2° Étude des films gazeux.

Comme on l'a vu, j'avais obtenu en 1929 quelques points de la courbe des pressions de l'acide oléique au delà de l'extrémité du palier de vaporisation. Ce n'est que beaucoup plus tard (1938) qu'il m'a été donné de reprendre l'étude des films gazeux.

(1) Toutefois on peut objecter que Guyot se servait d'une électrode de très grandes dimensions, et qu'il mesurait peut-être un potentiel moyen.

J'ai pu mesurer à l'aide du micromanomètre les pressions d'un certain nombre de films détendus jusqu'à 100.000 Å^2 par molécule, c'est-à-dire 1.000 ou 2.000 fois plus dilués qu'au point de DEVAUX.

Les films examinés peuvent se classer en trois catégories :

- Gaz superficiels parfaits dans un domaine plus ou moins grand ($pS = RT$);
- Gaz superficiels moins compressibles que des gaz parfaits;
- Gaz superficiels plus compressibles que des gaz parfaits.

1° *Gaz superficiels parfaits.* — Dans cette catégorie entrent les films très dilués de trois esters de la glycérine : la tricaproïne, la tricapyryline et la tricaprène, dérivés respectivement d'acides à 6, 8 et 10 atomes de carbone.

La figure 21 reproduit, dans le système de coordonnées pressions-densités, les

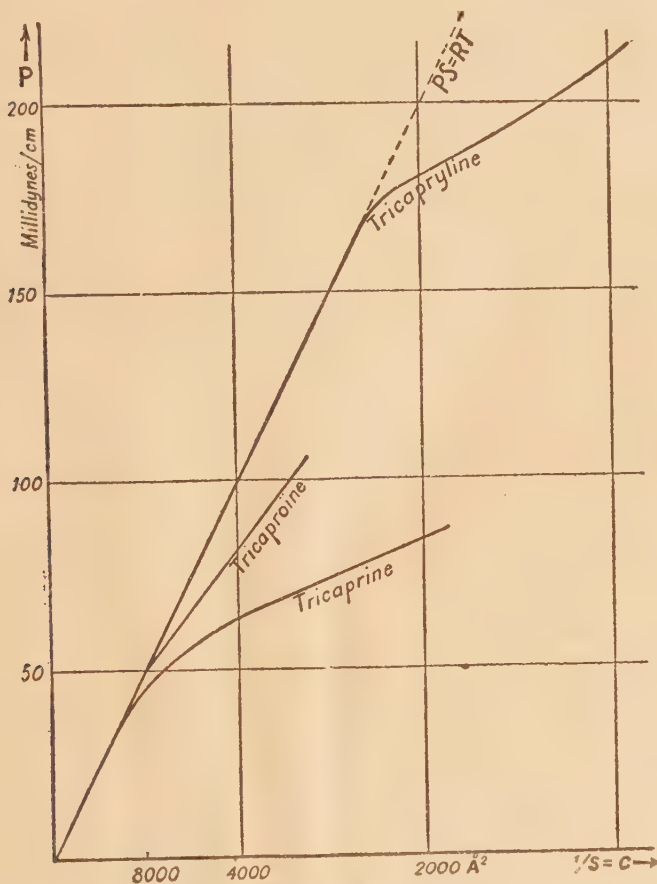


Fig. 21.

courbes relatives à ces trois triglycérides étalés sur l'eau distillée. Ces trois courbes s'écartent assez brusquement de la droite qui représente la loi de MARIOTTE, après avoir été confondues avec elle sur une longueur plus ou moins grande. Le film de

tricapryline est un gaz superficiel parfait dans un domaine remarquablement étendu : à 21°C , la courbe est pratiquement confondue avec la droite de MARIOTTE depuis les dilutions extrêmes jusqu'à environ 2.300 A^2 , c'est-à-dire dans un domaine de pressions allant d'une pression nulle à $0,17\text{ dyne/cm}$. Les autres courbes de la figure présentent des caractères analogues, mais le domaine de la loi des gaz parfaits est moins étendu.

Le point où ces courbes se détachent de la droite de MARIOTTE s'élève lorsque la température croît.

Pour la tricaprène, la courbe après s'être écartée de la droite de MARIOTTE fait penser à un palier imparfait (elle y fait encore penser même si la courbe est tracée dans le système pressions-surfaces). Il n'en est plus de même pour les deux autres triglycérides étudiés. En ce qui concerne la tricaproïne, la courbe *pressions-surfaces* ressemble à une hyperbole sur une grande étendue. Il est indispensable d'avoir recours aux coordonnées *pressions-densités* pour mettre en évidence la discontinuité visible sur la figure 21 (vers $0,055\text{ dyne/cm}$) — discontinuité rendue parfois encore plus nette par un petit décrochement, imputable à un retard de la condensation. On constate (d'après les mesures de DERVICHIAN) une deuxième discontinuité vers 4 dynes/cm , sans compter le point de saturation. L'ensemble de la courbe, représentée dans le système pressions-densités, se résout approximativement en trois segments de droite, plus le palier de saturation (schéma fig. 22); il en est

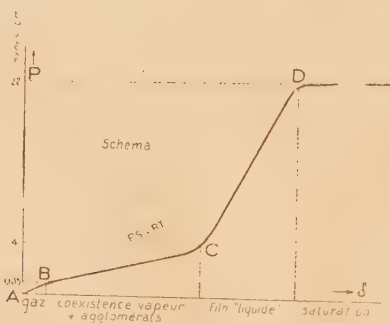


Fig. 22 (schéma non à l'échelle).

de même pour les autres triglycérides étudiés. Je pense que la portion de courbe BC qui fait suite à la partie gazeuse est, en quelque sorte, un palier extrêmement imparfait, l'imperfection étant due au fait que les agglomérats de phase condensée ne contiennent qu'un nombre de molécules extrêmement petit (voir chapitre IV).

2° *Gaz superficiels moins compressibles que des gaz parfaits.* C'est le cas des films gazeux des protéines (voir chapitre V).

3° *Gaz superficiels plus compressibles que des gaz parfaits.* C'est le cas — qui paraît général — des films à paliers.

La figure 23 représente les courbes de compression de trois de ces films : alcool tétradécylique (sur H_2O), acide myristique et acide oléique (sur $\text{N}/100\text{ HCl}$). La température était voisine de 19° . Les courbes s'écartent de la droite de MARIOTTE progressivement et dès les dilutions extrêmes. Le simple aspect de la figure donne l'idée d'écart à la loi de MARIOTTE paraissant suivre une loi régulière.

Écarts à la loi de MARIOTTE. — Les films d'acide myristique sur support légèrement acide sont particulièrement stables et faciles à étudier par la méthode de la seringue.

J'ai effectué, pour des films gazeux d'acide myristique sur N/100 HCl, un certain nombre d'enregistrements photographiques sur lesquels j'ai étudié les écarts à la loi de MARIOTTE. Ayant porté les logarithmes de ces écarts en fonction des logarithmes



Fig. 23.

des densités superficielles, j'ai constaté que les points obtenus s'alignaient sur une droite de pente égale à $3/2$. La figure 24 transpose en coordonnées logarithmiques les points expérimentaux de la figure suivante : la pente de la droite est égale à 1,51, c'est-à-dire à $3/2$ à moins de 1 p. 100 près. Cela montre que les écarts à la loi de MARIOTTE sont proportionnels à la puissance $-3/2$ de la surface moléculaire : autrement dit, si l^2 est la surface occupée par une molécule, les écarts à la loi de MARIOTTE sont de forme k/l^3 .

La figure 25 est le fac-similé de l'enregistrement photographique relatif à l'acide myristique qui a servi à établir la courbe de la figure 24. On constate une bonne concordance entre les points enregistrés (points rectangulaires) et la courbe, tracée à partir d'une loi des écarts en $1/l^3$ (les points qui paraissent aberrants, à droite de la figure, sont des points du palier de vaporisation).

L'existence d'une loi telle que les écarts soient aux grandes dilutions des infiniment petits d'un ordre supérieur à celui du terme relatif à la loi de MARIOTTE

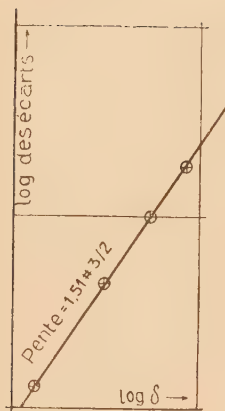


Fig. 24.

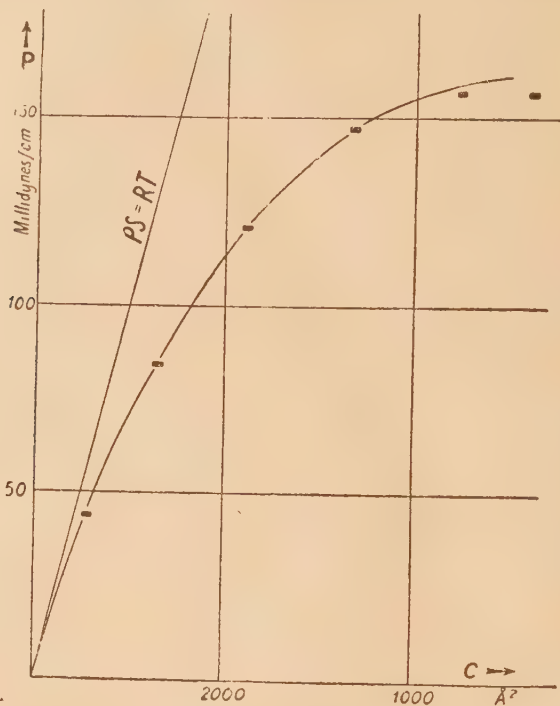


Fig. 25.

(terme en $1/S$ ou $1/l^2$) est une utile vérification de la validité de cette loi à la limite; en effet, la tangence de la courbe avec la droite de MARIOTTE à l'origine n'apparaît pas comme certaine au simple examen de la figure (1).

(1) Pour placer la tangente à l'origine d'une courbe dont on sait que la forme mathématique est $y = ax - bx^{\frac{3}{2}}$ (cas de la fig. 25), on peut employer la construction suivante, dont la validité se démontre aisément :

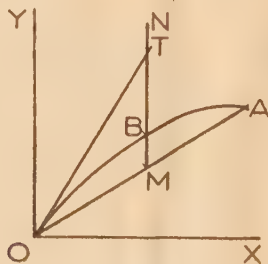


Fig. 26.

Joignons l'origine O à un point quelconque A de la courbe (fig. 26). Du milieu M du segment OA, traçons une parallèle MN à l'axe des ordonnées. La droite MN coupe la courbe en un point B. Portons sur MN la longueur BT telle que $\frac{MB}{BT} = \sqrt{2} - 1$. La droite OT sera la tangente cherchée.

En 1933 MOSS et RIDEAL [75] avaient étudié les films gazeux d'acide myristique, et conclu que la loi de MARIOTTE leur était applicable à condition de l'affecter d'un coefficient *deux fois plus petit* que le coefficient R des gaz parfaits. Je ne suis nullement d'accord avec cette conclusion. Ces auteurs n'avaient pas poussé la détente assez loin, et se cantonnaient dans un domaine de concentrations trop étroit; la région sur laquelle portent leurs mesures est précisément celle où, d'après les miennes, la pression est voisine de la moitié de RT/S (1.200 à 3.000 A² environ).

Loi de GAY-LUSSAC. — J'ai parlé du coefficient R des gaz, admettant implicitement la proportionnalité de la pression avec la température absolue; en réalité, la loi $pS = RT$, dans ce qui précède, n'est vérifiée que pour une seule valeur de T.

La vérification expérimentale de la loi de GAY-LUSSAC sur les gaz superficiels est difficile et ne saurait comporter une précision supérieure à 10 ou 15 p. 100, tant à cause de l'incertitude attachée aux mesures des pressions très faibles, qu'à cause du trop petit intervalle de température qui constitue le domaine de stabilité d'un film donné. Il serait intéressant de tenter cette vérification, par exemple sur les films de tricapryline qui paraissent s'y prêter particulièrement bien.

CONCLUSIONS À L'ÉTUDE DES FILMS MONOMOLÉCULAIRES TRÈS DILUÉS.

Cette étude apporte deux résultats principaux :

1° La loi $pS = RT$ (R étant le même coefficient que pour les gaz véritables) a toujours été trouvée valable à la limite des dilutions. On peut dès lors considérer la technique superficielle comme un *moyen de mettre certains corps à l'état gazeux*, et, renversant le problème, utiliser les pressions des gaz superficiels à la détermination des *masses moléculaires*, au même titre que les pressions osmotiques ou les pressions des gaz véritables. La méthode trouvera son emploi lors de l'étude des films protéiques (chapitre V);

2° L'expression numérique des écarts à la loi de MARIOTTE m'a apporté une confirmation à d'anciennes conceptions théoriques, et le terme correspondant se trouve être précisément l'un des termes (terme négatif) de l'équation d'état des couches monomoléculaires fluides à laquelle j'avais été conduit (voir chapitre III). De toutes façons, l'existence de très grands écarts à la loi de MARIOTTE, pour des distances moléculaires considérables, ne peut s'interpréter qu'en faisant appel à des forces attractives à très longue portée, ou à *quelque phénomène équivalent*.

3° Influence du pH du support sur les films d'acides gras.

Il avait été signalé depuis longtemps que l'encombrement des films d'acide gras pour une pression déterminée (ou en un point particulier comme le point de DEVAUX) variait avec le pH du support, et en particulier que l'encombrement sur l'eau distillée était inférieur à l'encombrement sur l'eau légèrement acidulée.

J'avais moi-même observé parfois cette dernière particularité, mais, m'étant proposé son étude systématique (en 1942), je ne l'ai plus retrouvée. Ayant examiné des films d'acide oléique et d'acide myristique sur une gamme de supports d'acidité croissante, depuis l'eau distillée (1) jusqu'à N/10 HCl, j'ai obtenu pour chacun

(1) L'eau distillée utilisée était recueillie et conservée dans des ballons de pyrex.

de ces films des résultats parfaitement identiques, qualitativement et quantitativement, aux erreurs d'expérience près qui étaient de l'ordre de 1 p. 100.

Toutefois, sur support alcalin, la forme de la courbe et l'encombrement pour une pression donnée changent d'une façon considérable. Les figures 27 et 28 reproduisent les parties inférieures des isothermes de l'acide oléique et de l'acide myristique sur support acide ($N/100\ HCl$) et sur support rendu légèrement alcalin par une petite quantité (1 p. 1.000 environ) de bicarbonate de sodium. Ce phénomène a été signalé depuis longtemps. Mais, alors que les auteurs qui étudient les films interfaciaux [43] envisagent normalement des actions chimiques du support sur le film, ADAM et MILLER [6, 7], pour interpréter ces variations, font appel à l'ionisation des molécules du film plutôt qu'à la formation d'un composé chimique stable.

Je me bornerai à suggérer que les lois de l'ionisation *en surface* peuvent être très différentes des lois de l'ionisation en solution; il est impossible, en particulier,

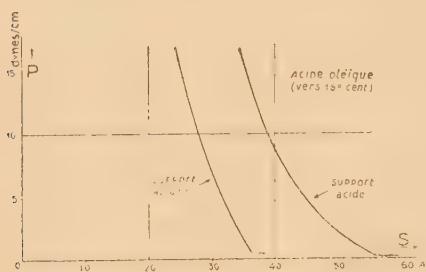


Fig. 27.

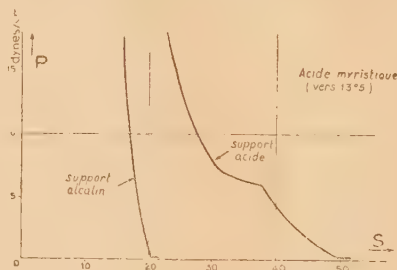


Fig. 28.

d'imaginer un film composé, non de dipôles, mais d'ions tous de même signe, et d'admettre que les ions du signe opposé ne prennent pas part à la pression superficielle. En effet, la pression superficielle exercée par un tel film, supposé homogène et d'aire infinie, serait infinie.

Les observations suivantes, faites en comparant des films étalés directement à partir de gouttelettes d'acide oléique et de parcelles d'oléate de soude, paraissent pouvoir s'interpréter en admettant la formation d'un composé stable entre le film et le cation du support :

1° Les films formés à partir de l'un ou l'autre des deux corps, après attente de quelques minutes, finissent par présenter des caractéristiques identiques sur un support donné : sur support alcalin, films à « pente raide », palier bas voisin de 0,5 dynes/cm; sur support acide, films plus « mous », palier bas vers 0,1 dyne/cm.

Toutefois, sur support alcalin, le film d'oléate de soude est immédiatement stable, tandis que le film d'acide oléique a commencé par se contracter; et inversement, sur support acide, le film d'acide oléique est immédiatement stable, tandis que le film d'oléate de soude a commencé par se dilater;

2° J'ai pu, en utilisant des supports de composition convenable, ralentir les phénomènes de contraction ou de dilatation, et les suivre dans le temps à l'aide du manomètre à suspension pendulaire.

a. J'ai étudié quantitativement la contraction du film d'acide oléique sur support très légèrement alcalin (solution de bicarbonate de soude à 0,2 g/litre). A l'instant de la formation du film, son encombrement pour une pression donnée est le même

que sur support acide (sous 4 dynes/cm, 46 Å² par molécule). La contraction en fonction du temps est représentée par la figure 29. A la fin de la contraction, l'encombrement tend vers l'encombrement caractéristique du film sur support alcalin (32 Å² environ sous 4 dynes/cm) (1).

b. J'ai constaté qualitativement la dilatation d'un film d'oléate de soude (non dosé) sur de l'eau distillée (pH = 5,6 à cause du CO² dissous) : le phénomène paraît être l'inverse du précédent (fig. 30).

On peut supposer que les caractéristiques du film, aussitôt après son étalement, sont celles du corps étalé, acide ou savon, quelle que soit la nature du support; puis le film change de propriétés lorsqu'il change de nature chimique, plus ou moins vite suivant la composition et la concentration du support (2).

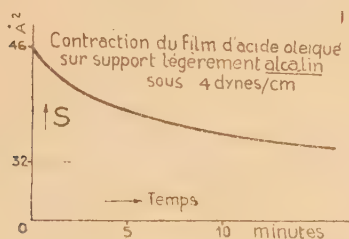


Fig. 29.

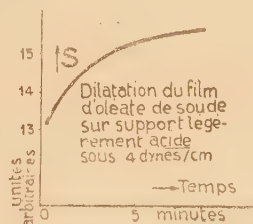


Fig. 30.

ANNEXE AU CHAPITRE II.

a. Circulation des films dans les canaux larges.

En 1926, LANDT et VOLMER [66] ont étudié par cinématographie la vitesse d'extension sur l'eau d'une couche d'huile, émise à pression constante (saturation) par une gouttelette d'huile déposée sur l'eau. Cette expérience malheureusement un peu primitive (extension radiale, pression unique, risque d'irréversibilité) tend à prouver que les molécules sont ancrées fortement à la surface de l'eau, et que lors de l'extension le freinage est dû exclusivement au frottement des couches d'eau. La loi des vitesses d'extension est sensiblement celle que l'on peut déduire de la formule de PRANDTL-BLASIUS, relative au frottement de l'eau contre une lamelle solide plane mouillable.

Formule de PRANDTL-BLASIUS. — Soit une plaque rectangulaire, d'épaisseur négligeable, de longueur L et de largeur D. Cette plaque, maintenue immobile dans un courant liquide de vitesse U et de direction parallèle à la longueur L, tend à être entraînée par une force égale à

$$F = 1,327 D \sqrt{\kappa \rho l U^3},$$

κ étant le coefficient de viscosité du liquide, et ρ sa densité; soit, pour chaque face de la plaque

$$F = \frac{1,327}{2} D \sqrt{\kappa \rho l U^3}.$$

(1) L'emploi d'une solution titrée aurait rendu toute mesure impossible pendant les premières secondes de l'existence du film. Aussi la forme de la courbe a-t-elle été établie sur un film étalé directement, puis l'étalonnage a été fait au moyen d'une solution titrée.

(2) Une étude systématique de ces particularités est actuellement en cours. Les phénomènes se révèlent d'une extrême complexité. (Voir comptes-rendus du Congrès de Bordeaux, octobre 1947 à paraître au J. de Ch. Phys.). [Note ajoutée en 1947.]

On peut identifier un film superficiel à une plaque n'ayant qu'une face au contact de l'eau. J'ai cherché (1930) à soumettre des films à une expérimentation permettant l'application plus directe de la formule ci-dessus. A cet effet, j'ai modifié l'appareil à bandelette pivotante et à fil de soie dont je me servais à cette époque, en vue de permettre la circulation du film d'un compartiment à l'autre à travers un canal flottant (travail non publié, cité par M. JOLY [61]).

Les deux bords du canal étaient rendus solidaires l'un de l'autre par deux croisillons d'aluminium formant « pont » d'un bord à l'autre (fig. 31).

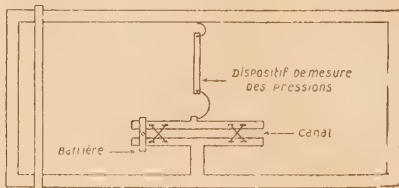


Fig. 31.

Expérience. — Le canal étant fermé par une barrière, un film est déposé dans le compartiment de gauche, et l'on mesure la pression superficielle. Soit p_1 cette pression.

On enlève alors la barrière. Le film, rendu visible par un léger talquage, se met à s'écouler dans le canal et prend presque aussitôt une vitesse de régime. Choissant alors un grain de talc à l'entrée du canal et dans l'axe de celui-ci, on chronomètre son passage devant deux repères voisins de chaque extrémité du canal; dès que la mesure de temps est faite, on referme la barrière et l'on mesure à nouveau la pression superficielle, ou plus exactement, cette fois, la différence des pressions entre les deux compartiments (puisque une petite quantité de film est passée dans le compartiment de droite). Soit p_2 la valeur trouvée. On porte en abscisses les vitesses en cm/sec, en ordonnées

les pressions moyennes correspondantes $\frac{p_1 + p_2}{2}$.

Il est à noter que la vitesse d'écoulement est plus grande dans l'axe du canal qu'au voisinage des bords. Il y a là un phénomène de viscosité propre du film, phénomène qui devient prépondérant dans le cas de canaux très étroits (1). Afin d'éliminer les effets de cette viscosité superficielle, je mesurais la vitesse axiale et utilisais des canaux de 12 ou 15 mm de largeur; j'avais vérifié en effet que pour les films étudiés (films très fluides) la vitesse axiale devenait indépendante de la largeur du canal dès que cette largeur dépassait 10 mm.

Résultats. — J'ai porté les pressions moyennes en fonction des vitesses moyennes axiales, pour un canal d'une longueur de 16 cm (fig. 32). Le domaine des pressions étudiées est très vaste : de quelques centièmes de dyne/cm à 30 dynes/cm.

Les points obtenus avec les trois films étudiés (acide oléique, trioléine, acide myristique dans le domaine du film « liquide ») se placent sur la même courbe.

Les points correspondant à des mélanges de phase diluée et de phase condensée (palier de vaporisation) s'alignent également sur la même courbe.

Cette courbe expérimentale ne coïncide pas avec la courbe théorique d'équation

$$p = 0,663 \sqrt{16 \times 0,01 \times U^3},$$

tirée de la formule de PRANDTL-BLASIUS, où l'on a pris pour coefficient de viscosité de l'eau à la température de l'expérience (20°) la valeur 0,01. Mais la courbe expérimentale concorde d'une façon correcte et dans toute son étendue avec la courbe d'équation

$$p = 0,663 \sqrt{16 \times 0,018 \times U^3}$$

où l'on a remplacé la valeur de la viscosité de l'eau à 20° par la valeur plus forte 0,018.

(1) La viscosité propre des films a été étudiée par la suite, d'une façon très approfondie, par Maurice JOLY [60, 61, 62, 63]. JOLY, visant des buts voisins de ceux que je visais moi-même en 1930, s'est trouvé amené à monter un dispositif voisin de celui que je viens de décrire, et dont il n'avait nulle connaissance (mon travail de 1930 n'ayant pas été publié).

Les erreurs expérimentales, notables certes, paraissent toutefois insuffisantes pour expliquer cette divergence. Peut-être doit-on chercher à l'interpréter par une augmentation du coefficient de viscosité de l'eau au voisinage de la surface libre. L'orientation probable des molécules superficielles de l'eau rend cette hypothèse assez vraisemblable.

La loi des vitesses en fonction de la longueur du canal a été également vérifiée *grosso modo*.

On pourrait objecter à ces expériences que les grains de talc peuvent être incomplètement entraînés par le film, surtout s'il est très dilué.

Cette objection trouve une réponse dans la remarque suivante. Si l'on répète l'expérience de DEVAUX, décrite au début de ce mémoire (fig. 1), en formant à l'aide d'une trace infime de corps

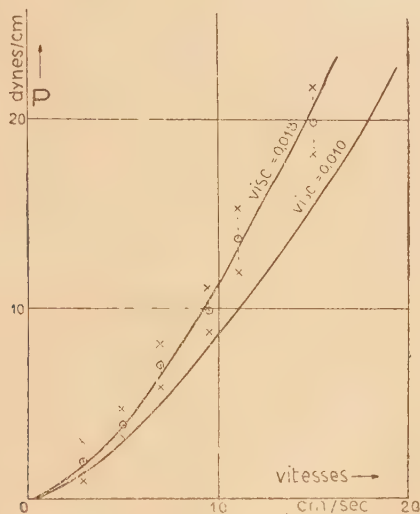


Fig. 32.

Les documents relatifs aux expériences de « circulation » ont été perdus en 1940 par suite des circonstances. Les points de cette figure sont *schématiques* et ne sont pas des points expérimentaux.

gras, un film, si dilué soit-il, à la surface d'une eau *très soigneusement nettoyée*, on constate au bout de quelques instants que le talc a été chassé jusqu'aux lisières de la surface libre, ce qui prouve qu'aucune molécule du film n'a dépassé les grains de talc au cours de l'extension.

Ainsi la fixation étroite des molécules du film aux molécules d'eau sous-jacente et l'*entraînement d'une couche d'eau lors des déplacements du film paraît certaine*. Il ne faut pas s'étonner de voir les molécules du film même dilué entraîner dans son extension des grains de talc ou de petits morceaux de papier : c'est qu'en effet toute la couche supérieure de l'eau prend part au mouvement (1).

b. Affaiblissement du mouvement brownien en surface.

Je me bornerai à signaler que le mouvement brownien paraît affaibli lorsque les grains flottent sur l'eau. La présence d'un film peut avoir pour effet de l'arrêter à peu près complètement.

(1) M. JOLY signale [61] que le mouvement d'un film le long d'une barrière superficielle très mince (fil de soie) entraîne partiellement le mouvement d'un autre film de l'autre côté de la barrière.

CHAPITRE III.

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE THÉORIQUE
DES COUCHES MONOMOLÉCULAIRES.

Les premiers spécialistes des couches monomoléculaires ont formulé diverses hypothèses pour expliquer les particularités de la courbe de compression : hypothèse de molécules sphériques (Lord RAYLEIGH, DEVAUX), venant en contact au point que l'on croyait être le point d'extension maximum (et qui est en réalité le début du palier de vaporisation, ou « point de DEVAUX »); molécules allongées orientées verticalement (1), et venant au contact en ce même point, ou dans certains cas (acide oléique), molécules plus ou moins couchées venant au contact en ce point, puis se relevant progressivement de façon à être verticales et juxtaposées au point de saturation (LANGMUIR). Des expériences ingénieuses de DEVAUX et PALLU [38] qui comprimaient latéralement des nappes « monoparticulaires » constituées par des *graines* sphériques ou allongées flottant sur du mercure, illustrent d'une façon très frappante ces diverses façons de voir. On retrouve des conceptions aussi « matérielles » dans un grand nombre de travaux, même parmi les plus récents (2).

Ces auteurs ont été conduits de la sorte à faire le quotient du volume du corps étalé par la surface de la couche formée, surface mesurée à *tel ou tel point particulier* de la courbe de compression; ce quotient, qui mesurerait l'épaisseur de la couche si la matière était encore homogène à ce degré d'amincissement, a été trouvé de l'ordre de grandeur des dimensions moléculaires, ce qui venait confirmer l'hypothèse de la couche monomoléculaire.

Toutefois, comme on l'a vu, il y avait un doute sur le choix du point particulier de la courbe auquel il y avait lieu de faire correspondre la juxtaposition moléculaire. Le calcul de la hauteur de la molécule, conduit à partir de ce point, consistait à considérer la couche monomoléculaire en ce point comme faite de molécules exactement « aussi jointives », si je puis dire, que dans l'état liquide (ou solide) : la couche devait être considérée comme une sorte de tranche fine découpée dans le liquide ou le cristal à trois dimensions. En choisissant comme point particulier le point de vaporisation ou point de DEVAUX, par analogie avec le point homologue tridimensionnel, on se trouvait conduit à des hauteurs moléculaires faibles (10 Å pour l'acide oléique), valeurs qui convenaient *grosso modo* en supposant les molécules sphériques. Les valeurs calculées par André MARCELIN à partir du point de saturation (22 à 24 Å) concordaient bien mieux avec les longueurs moléculaires déterminées par Jean PERRIN (épaisseur des lames de savon) et par DE BROGLIE et FRIEDEL (mesures aux rayons X).

L'idée implicite contenue dans toutes ces identifications était toujours que les

(1) L'hypothèse d'une orientation des molécules du film paraît avoir été formulée pour la première fois par A. CORRON (1913) [13] en vue d'expliquer l'ellipticité de la lumière polarisée réfléchie par une surface liquide tapissée d'une couche grasse.

(2) Toutefois André MARCELIN [72] a introduit une notion plus souple; MARCELIN admet (pour l'acide oléique) la juxtaposition moléculaire au point de saturation, mais suppose qu'au point de vaporisation correspond la juxtaposition des « surfaces d'action » des molécules (et non plus, cette fois, la juxtaposition des molécules elles-mêmes, qu'il suppose toujours verticales malgré leur écartement).

molécules étaient des objets solides, sphériques, cylindriques, parallélépipédiques mêmes [70], s'empaquétant en un contact étroit dans les états tridimensionnels, se gênant peut-être les unes les autres dans le film, lors de la compression, au point de se redresser jusqu'à la verticalité, etc., mais absolument dépourvues d'actions à distance (1).

Or des mesures ultérieures plus précises ont montré que l'« épaisseur » de la couche d'acide oléique (sur support acide) au point de saturation n'était que de 16,8 Å (2), valeur assez différente des 24 Å attendus.

D'autre part, l'hypothèse de molécules dipolaires plus ou moins dressées à la surface de l'eau, hypothèse confirmée par l'existence de l'effet électrique superficiel, oblige à faire intervenir la répulsion électrostatique des dipôles.

Par ailleurs, la découverte de longs paliers de vaporisation suivis d'une détente gazeuse au début de laquelle les pressions sont nettement plus faibles que celles d'un gaz superficiel parfait, impose l'idée de forces attractives à très longue portée, ou d'un phénomène équivalent.

LE « DUPLEX FILM » DE LANGMUIR.

Une ingénieuse conception de LANGMUIR [68], celle du « Duplex film », consiste à considérer le film d'acide gras comme équivalent à la superposition de deux couches : une couche supérieure, assimilable à un film d'hydrocarbures, et une couche inférieure constituée par les groupes hydrophiles. La couche supérieure développe une pression d'extension négative, qui tend à provoquer le rassemblement du film en « lentilles » ; mais la couche inférieure, assimilable à un gaz à deux dimensions, exerce une pression d'extension positive. LANGMUIR en déduit une équation d'état du « Duplex film », de forme :

$$(P - P_0)(S - S_0) = RT,$$

où S_0 est une cosurface (analogue au covolume de VAN DER WAALS), terme provenant, dit LANGMUIR, « du fait qu'il existe entre les molécules des forces répulsives qui agissent seulement quand les molécules viennent en contact ». La courbe représentative est une hyperbole équilatère dont les asymptotes sont décalées par rapport aux axes de coordonnées.

L'équation de LANGMUIR permet de bonnes indentifications avec les résultats expérimentaux, pour les films d'acide myristique dans leur domaine « liquide » ; dans le domaine de concentrations qui correspond à l'état gazeux, l'équation de LANGMUIR conduirait à des pressions fortement négatives ; bien entendu elle est également incapable de rendre compte du palier de vaporisation.

LANGMUIR explique l'impossibilité d'appliquer son équation aux films très dilués en supposant que les molécules des films sont alors couchées sur l'eau, et perdent de ce fait leurs propriétés de cohésion.

Cette théorie ne tient pas compte des interactions électrostatiques entre dipôles ; elle doit faire appel à une hypothèse contestable pour interpréter les propriétés des films très dilués ; enfin l'idée d'une pression négative constante de la « couche

(1) L'idée d'une « surface d'action » n'implique pas l'existence de forces à longue portée, bien au contraire.

(2) Valeur donnée par BOUHER et LARONT [11] ; mes propres mesures sont rigoureusement d'accord avec les leurs.

supérieure», valable pour une couche polymoléculaire d'un liquide réel, paraît discutable dans le cas d'une couche monomoléculaire, où cette pression négative serait indépendante de la distance des molécules. Aussi, malgré son ingéniosité, la conception du « Duplex film » ne semble-t-elle pas entièrement satisfaisante.

Contributions personnelles.

J'ai publié en 1933 [50, 51] l'esquisse d'une théorie applicable aux *couches monomoléculaires fluides*. Je supposais que les pressions superficielles étaient dues seulement aux actions électrostatiques entre dipôles du film, aux modifications d'orientation des molécules de l'eau sous-jacente et à l'énergie cinétique des molécules du film, négligeant tout effet d'une autre origine (et en particulier toute force à courte portée). Des raisonnements peut-être imparfaits, des approximations peut-être grossières m'ont amené, de ce point de départ, à une *équation d'état* des couches monomoléculaires fluides.

*
* *

En vue de calculer la pression superficielle, j'étudierai successivement :

- 1° Les répulsions électrostatiques mutuelles des dipôles du film;
- 2° Les modifications d'énergie superficielle de l'eau sous le film;
- 3° L'énergie cinétique des molécules du film.

I. Pression électrostatique (1).

Je suppose que les molécules du film, *même dilué*, sont des dipôles tous de même sens, dressés verticalement à la surface de l'eau : la composante verticale de leur moment électrique se confond avec la valeur m de ce moment, et reste constante au cours de la détente. On sait que de tels dipôles se repoussent.

J'admets que l'encombrement matériel de ces molécules (en projection horizontale) est *négligeable*.

Rappelons tout d'abord quelques formules connues.

Énergie potentielle d'un dipôle placé dans un champ H :

$$W = -Hm \cos \theta$$

(θ étant l'angle du dipôle et du champ); soit, si le dipôle et le champ sont parallèles et de même sens :

$$W = -Hm.$$

Champ produit par un dipôle en un point de son « plan équatorial » (2° position de GAUSS) :

$$(I) \quad H = -\frac{m}{r^3}$$

(r étant la distance du point au dipôle).

(1) J'ai signalé plus haut les expériences de DEVAUX et PALLU sur les couches monoparticulaires de *graines* qui matérialisent d'une façon saisissante les idées des premiers théoriciens des couches superficielles. Plus récemment [37], DEVAUX a eu l'idée de placer ses graines dans un champ électrique vertical : chaque graine devenant un dipôle, il les a vues se repousser et se ranger en réseau régulier. C'est l'illustration — non moins frappante — d'une partie des idées théoriques qui vont être exposées.

On en déduit l'énergie d'un groupe de *deux* dipôles de la couche (fig. 33) :

$$W = -m \times \left(-\frac{m}{r^3} \right) = + \frac{m^2}{r^3}$$

(r étant la distance des deux dipôles).

Cette valeur est positive, s'il s'agit de l'énergie potentielle, ou encore de l'énergie à fournir pour amener à une distance r deux dipôles infiniment éloignés.

La force de répulsion entre ces deux dipôles sera :

$$F = - \frac{dW}{dr} = 3 \frac{m^2}{r^4}.$$



Fig. 33.



Fig. 34.

Ceci posé, soit l^2 la surface moyenne *habitée* par une molécule du film (*ce qui ne signifie pas : section horizontale ou projection horizontale de la molécule . . .*). La longueur l , racine carrée de cette surface, sera la variable de base de tous les calculs qui suivront. Cette longueur l ne se confond pas avec la distance moyenne de deux molécules voisines et ne se définit pas autrement qu'à partir de la surface l^2 .

Si les molécules du film ne possédaient pas d'énergie cinétique, elles se disposeraient du fait de leurs répulsions en réseau hexagonal régulier (c'est-à-dire aux sommets de triangles équilatéraux), disposition qui correspond à la distance intermoléculaire maximum pour une densité superficielle donnée.

Je supposerai que l'agitation thermique écarte assez peu les molécules du film de leur position d'équilibre, en raison de la viscosité de la couche d'eau sous-jacente et de la viscosité propre du film.

Dans ces conditions, je me bornerai en première approximation à un calcul statique, et j'admettrai qu'un groupe de *quelques* dipôles isolés par la pensée constitue un réseau à peu près régulier, la régularité ne se poursuivant pas toutefois à grande distance.

a. Champ vertical auquel est soumise une molécule du film.

Si je me propose de calculer le champ vertical dans lequel baigne une molécule du film (du fait des autres molécules du film), je pourrai, par exemple, envisager d'une part le champ créé par les 6 molécules le plus voisines de la molécule de référence, et, d'autre part, le champ créé par tout le reste du film considéré comme une couche double homogène et infinie, ce dernier étant calculé au moyen d'une intégration partant de la circonférence d'un cercle de surface égale à $7l^2$ (cercle habité en moyenne par 7 molécules, la molécule de référence et les 6 molécules qui l'entourent) [fig. 34].

Dans l'hypothèse d'un réseau hexagonal, la surface de chaque triangle équilatéral est égale à $\frac{l^2}{2}$. Le côté du triangle a pour longueur :

$$c = l \sqrt{\frac{2}{\sqrt{3}}} = 1,07 \times l.$$

Champ créé par les 6 premières molécules :

$$H_1 = - \frac{6m}{(1,07 \cdot l)^3} = - \frac{4,9m}{l^3}.$$

Champ créé par le reste du film :

$$H_2 = - 2\pi m \delta \int_{\rho_1}^{\infty} \frac{dr}{r^2} = - 2\pi m \delta \times \frac{1}{\rho_1}.$$

δ étant la densité superficielle du film (égale à $1/l^2$), et ρ_1 étant le rayon de la circonférence de surface $7l^2$, rayon égal à :

$$l\sqrt{7/\pi} = 1,49l.$$

D'où :

$$H_2 = - 2\pi m \times \frac{1}{1,49l} = - 4,2 \frac{m}{l^3}.$$

Et la valeur du champ total sera :

$$H = H_1 + H_2 = - (4,9 + 4,2) \frac{m}{l^3} = - 9,1 \frac{m}{l^3}.$$

Un calcul plus complexe, supposant l'organisation régulière des 18 molécules les plus proches de la molécule de référence, et comportant une intégration limitée à la circonférence du cercle de surface $19l^2$, donne comme résultat :

$$H = - 9 \frac{m}{l^3}.$$

Mais essayons au contraire de simplifier le calcul et de le réduire à la seule intégration, que l'on fait partir cette fois de la circonférence du cercle de surface l^2 (cercle ne contenant que la molécule de référence). Le rayon ρ_1 de ce cercle étant égal à $\sqrt{l/\pi}$, on aura :

$$H = - 2\pi m \delta \int_{\rho_1}^{\infty} \frac{r dr}{r^3} = - \frac{2\pi \sqrt{\pi} m \delta}{l} = - \frac{11,1m}{l^3}.$$

Ce procédé a l'avantage de n'imposer aucune hypothèse de structure. Il revient à admettre qu'une molécule donnée du film se trouve à un instant donné à *n'importe quel point* de l'aire qui lui est attribuée, sans jamais pénétrer dans l'aire attribuée à une molécule voisine. C'est cette valeur du champ :

$$(II) \quad H = - 11,1 \frac{m}{l^3}.$$

que nous adopterons dans ce qui va suivre.

b. *Énergie d'une nappe de dipôles.*

J'ai rappelé plus haut que l'énergie d'un groupe de deux dipôles était égale à $\frac{m^2}{l^3}$. On peut attacher à chacun de ces dipôles l'énergie moitié, soit $\frac{m^2}{2l^3}$. Si l'on constitue un film en amenant des molécules les unes après les autres à leur place respective autour d'une molécule de référence, l'énergie potentielle qui revient à cette dernière est égale à $\frac{1}{2} \sum \frac{m^2}{l^3}$, c'est-à-dire au produit par $-\frac{m}{2}$ de la valeur du champ vertical qui vient d'être calculée.

D'où, en utilisant la formule (II) :

Énergie d'une molécule du film (dans le champ du film) :

$$(III) \quad W_m = \frac{1}{2} m \times 11,1 \frac{m}{l^3} = 5,55 \frac{m^2}{l^3}.$$

Énergie d'un groupe de n molécules d'un film :

$$W_n = n \times 5,55 \frac{m^2}{l^3}.$$

Énergie d'un centimètre carré de film (ou énergie superficielle) :

$$W_s = \delta \times 5,55 \frac{m^2}{l^3} = 5,55 \frac{m^2}{l^3}$$

(puisque la densité superficielle est égale à $1/l^2$) (1) (2).

c. *Calcul de la pression superficielle électrostatique.*

D'une façon tout à fait générale, le travail mis en jeu lors de la détente élémentaire d'une couche monomoléculaire exerçant une pression superficielle p (perte d'énergie potentielle) est :

$$dW = -pdS.$$

D'où :

$$p = - \frac{dW}{dS}.$$

Dans le cas présent, et pour un film contenant n molécules :

$$\begin{aligned} \frac{dW}{dS} &= - \frac{n \cdot 5,55 m^2 d\left(\frac{1}{l^3}\right)}{n \cdot d(l^2)} = - \frac{3 \times 5,55 m^2}{2 l} \frac{1}{l^3} dl = - \frac{3}{2} \cdot 5,55 \frac{m^2}{l^3} = - 8,35 \frac{m^2}{l^3}, \\ p &= - \frac{dW}{dS}, \end{aligned}$$

(1) Alors que l'énergie superficielle d'une surface liquide se confond avec la tension superficielle, parce que $\frac{dW}{dS} = \text{Cte}$, il faut se garder, dans le cas d'un film, qui est compressible, d'identifier énergie superficielle et pression superficielle par exemple.

(2) Le calcul de l'énergie potentielle d'une nappe plane de dipôles a été effectué par TOPPING [83] par un procédé plus rigoureux; on retrouve ici très sensiblement les valeurs qu'il obtient, si l'on part de $H = -9 \frac{m}{l^3}$ (et non $-11,1 \frac{m}{l^3}$).

ou

$$(A) \quad p_{es} = + \frac{8,35 m^2}{l^5} \quad (1) (2).$$

Tel sera le premier terme (terme électrostatique) de l'équation d'état que je me propose d'établir.

AUTRE MODE DE CALCUL DE LA PRESSION ÉLECTROSTATIQUE.

On peut arriver au même résultat sans passer par les énergies. Supposons une rangée de dipôles fixés en ligne droite sur le bord d'une bandelette flottante par exemple, comme celles dont on se sert pour mesurer les pressions superficielles (fig. 35).

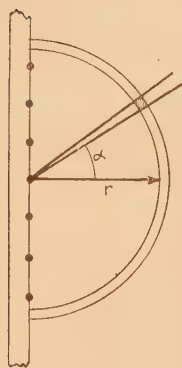


Fig. 35.

L'un de ces dipôles, pris comme molécule de référence, subira de la part d'un dipôle du film distant de r une force égale à $3 \frac{m^2}{r^4}$ (comme on l'a vu plus haut). Une demi-couronne, d'un seul côté de la bandelette, exercera sur la molécule de référence, normalement à la bandelette, une force résultante égale à :

$$\frac{3m^2 \delta dr}{r^3} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{+\frac{\pi}{2}} \cos \alpha d\alpha = \frac{6m^2 \delta dr}{r^3}.$$

En intégrant à tout le demi-plan, à partir de la circonférence de rayon $\rho_1 = 1/\sqrt{\pi}$ (cercle de surface l^2), on obtient :

$$f = 6m^2 \delta \int_{\rho_1}^{\infty} \frac{dr}{r^3} = \frac{3m^2 \delta}{\rho_1^2} = \frac{3\pi m^2}{l^4}.$$

Mais la distance moyenne des molécules rangées le long de la bandelette est voisine de $2\rho_1$, et le nombre de molécules par unité de longueur est approximativement de :

$$\frac{1}{2\rho_1} \quad \text{ou} \quad \frac{\sqrt{\pi}}{2l}.$$

La pression exercée alors par les dipôles du film sur la bandelette sera :

$$p_{es} = \frac{3\pi m^2}{l^5} \times \frac{\sqrt{\pi}}{2l} = \frac{3}{2} \pi \sqrt{\pi} \frac{m^2}{l^5},$$

soit, comme plus haut, $8,35 \frac{m^2}{l^5}$.

(1) Le carré d'un moment électrique a les dimensions du produit d'une force par la quatrième puissance d'une longueur; donc m^2/l^5 a bien les dimensions du quotient d'une force par une longueur, c'est-à-dire d'une pression superficielle.

(2) Peut-être le moment m ne représente-t-il pas exactement le moment vertical propre de la molécule du film, mais la résultante de ce moment et de la modification apportée par la molécule du film aux moments de quelques molécules d'eau qui lui sont liées.

II. Effet électrocapillaire.

Au cours de la compression ou de la détente d'une couche monomoléculaire, les variations d'énergie de la nappe de molécules qui constitue le film proprement dit et les variations d'énergie superficielle de l'eau sous-jacente ajoutent leurs effets, sans qu'il soit possible de séparer les manifestations de l'une ou de l'autre cause.

Ces variations d'énergie superficielle sont dues principalement aux modifications d'orientation des dipôles superficiels de l'eau sous l'effet des variations du champ vertical créé par le film. Leur étude nécessiterait une connaissance préalable de la constitution superficielle de l'eau pure.

a. Hypothèse de structure.

En ce qui concerne la disposition des molécules superficielles de l'eau, je partirai en premier lieu d'une hypothèse schématique, hypothèse certainement très éloignée de la réalité ; je ne la formule *qu'à titre provisoire*, en vue de faciliter mon exposé. Elle consiste tout d'abord à supposer que les molécules superficielles de l'eau sont disposées en assise horizontale et sont toutes orientées dans le même sens par rapport au plan de la surface.

En projection horizontale, la structure envisagée est celle d'un réseau (hexagonal ou carré) dont la régularité se restreint à un petit nombre de molécules autour d'une molécule donnée. Mais, alors qu'un film peut être comprimé ou détendu, chaque molécule superficielle de l'eau est astreinte à rester à une distance moyenne invariable des molécules voisines. J'appellerai λ^2 l'aire moyenne constante dont dispose chacune d'elles.

J'admets en outre que les molécules de l'assise superficielle ont plus de degrés de liberté que les molécules plus profondes ; on peut les imaginer capables de pivoter comme sur une charnière ou une rotule autour de leurs pôles inférieurs.

Alors que j'ai supposé que le moment électrique vertical de la molécule du film était constant, je serai conduit à admettre que les dipôles superficiels de l'eau sont *imparfaitement orientés*, et susceptibles de prendre une orientation meilleure ou moins bonne sous l'effet de champs verticaux extérieurs.

b. État électrique de la surface de l'eau.

On a vu que chaque molécule du film est soumise, du fait des autres molécules du film, à un champ vertical dont le sens est opposé au sens d'orientation de la molécule. De même, pour peu que les molécules de la couche supérieure de l'eau aient un sens d'orientation par rapport au plan de la surface, chacune d'elles sera soumise, du fait de toutes les autres molécules disposées dans le même plan horizontal, à un champ vertical tendant à la désorienter. L'équilibre est impossible dans ces conditions : l'orientation superficielle ne peut subsister que sous l'action d'un *champ orientant* provenant des couches plus profondes. Ainsi l'hypothèse d'une orientation des molécules de la couche superficielle de l'eau paraît entraîner la nécessité de l'orientation de quelques couches moléculaires sous-jacentes. Nous compléterons

notre hypothèse de structure en envisageant l'existence de courts chapelets moléculaires disposés à peu près normalement au plan de la surface (fig. 36).

J'appellerai *champ superficiel* le champ *désorientant* auquel est soumise chaque molécule superficielle du fait des autres molécules de la même assise; je le désignerai par H_s . J'appellerai *champ profond* le champ *orientant* auquel est soumise chaque molécule superficielle du fait des molécules des assises plus profondes; je le désignerai par H_p .

Appelons μ_s la composante verticale du moment des molécules superficielles, μ_p la composante verticale du moment des molécules de quelques assises plus profondes.

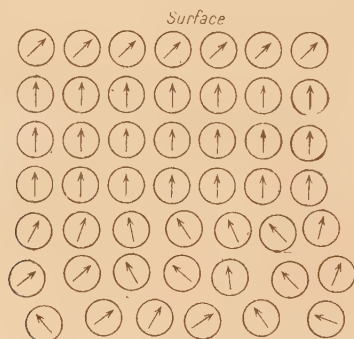


Fig. 36.

Le champ H_p est proportionnel à μ_p ; le champ H_s est proportionnel à μ_s . On peut écrire :

$$H_p = k_1 \mu_p$$

et

$$H_s = -k_2 \mu_s$$

où k_1 et k_2 sont des facteurs positifs, supposés calculables, de dimensions L^{-3} .

Le champ vertical résultant qui baigne une molécule superficielle est alors :

$$H_r = H_p + H_s = k_1 \mu_p - k_2 \mu_s.$$

Nous allons montrer que les dipôles superficiels peuvent prendre un *moment vertical d'équilibre* inférieur à leur moment maximum, dans le champ résultant H_r .

On traitera les dipôles comme s'ils étaient déformables tout en restant verticaux.

L'énergie potentielle d'un dipôle superficiel de l'eau dans le champ résultant H_r est :

$$W_{eau} = -(H_p \mu_s + H_s \mu_s) = -k_1 \mu_p \mu_s + k_2 \mu_s^2.$$

Le moment d'équilibre μ_{se} correspond au minimum de cette énergie :

$$\frac{dW_{eau}}{d\mu_s} = 0, \quad \text{soit : } -k_1 \mu_p + 2k_2 \mu_s = 0$$

d'où :

$$(IV) \quad \mu_{se} = \frac{k_1}{2k_2} \mu_p.$$

(En fait, les variations de moment vertical des dipôles ne peuvent être dues qu'à leur inclinaison plus ou moins grandes, et la valeur μ_{se} correspond à une position oblique particulière) (1).

Le champ résultant à l'équilibre a pour valeur :

$$(V) \quad \begin{aligned} H_{re} &= k_1 \mu_p - k_2 \mu_{se} = k_1 \mu_p - k_2 \frac{k_1}{2k_2} \mu_p = k_1 \mu_p - \frac{k_1}{2} \mu_p \\ H_{re} &= \frac{1}{2} k_1 \mu_p \end{aligned}$$

c'est-à-dire que le champ résultant à l'équilibre est égal à la moitié du champ profond.

REMARQUE. — Il n'a pas été tenu compte de la composante horizontale des moments dipolaires. Soit μ_h la composante horizontale du moment de l'un des dipôles. Toutes les composantes μ_h se disposeront les unes par rapport aux autres dans le plan horizontal de façon que l'une d'elles se trouve soumise à un champ horizontal provenant de toutes les autres. On peut imaginer par exemple que les composantes horizontales des dipôles sont parallèles et disposées par files de sens alterné, ou faire toute autre hypothèse. De toute façon chaque dipôle se trouve soumis à un champ horizontal, et la composante de ce champ qui se trouve dans l'axe du moment horizontal du dipôle peut être en moyenne considérée comme proportionnelle au moment horizontal moyen μ_h des dipôles superficiels.

On écrira : $H_h = k_3 \mu_h$; k_3 est vraisemblablement positif (cohésion).

Dans ces conditions l'énergie du dipôle superficiel dans le champ total sera :

$$W_{eau} = - (k_1 \mu_p \mu_s - k_2 \mu_s^2 + k_3 \mu_h^2).$$

Mais μ_s et μ_h sont liés par la relation : $\mu_s^2 + \mu_h^2 = \mu^2$, μ étant le moment réel du dipôle. D'où :

$$W_{eau} = - (k_1 \mu_p \mu_s - k_2 \mu_s^2 + k_3 \mu^2 - k_3 \mu_s^2).$$

Sa dérivée sera :

$$\frac{dW_{eau}}{d\mu_s} = - (k_1 \mu_p - 2(k_2 + k_3) \mu_s).$$

Elle s'annulera pour $k_1 \mu_p = 2(k_2 + k_3) \mu_s$, d'où :

$$(IV) \quad \mu_{se} = \frac{k_1 \mu_p}{2(k_2 + k_3)}.$$

La suite du calcul conduit à des résultats de même forme mathématique que si l'on ne tenait pas compte de la composante horizontale du moment. Aussi admettons-nous, pour simplifier, que cette composante est négligeable.

c. Action d'un champ extérieur.

Supposons qu'un champ vertical extérieur H_e vienne s'ajouter aux champs H_p et H_s . L'énergie W_{eau} devient :

$$W'_{eau} = - (H_e + k_1 \mu_p) \mu_s + k_2 \mu_s^2.$$

(1) Ce moment d'équilibre est inférieur à la limite supérieure μ du moment du dipôle, c'est-à-dire au moment du dipôle aussi dressé qu'il est possible, à condition que $k_1 \mu_p > 2 k_2 \mu$. On peut envisager une assise horizontale de dipôles complètement dressés, parce que leur champ superficiel désorientant est très petit par rapport à un « champ profond » orientant. C'est sans doute ce qui se passe pour les molécules des films dont le champ désorientant est relativement faible en raison de leurs distances mutuelles.

Cette énergie s'annule pour une valeur μ'_{se} de μ_s telle que :

$$\frac{dW'_{sa}}{d\mu_s} = -(H_e + k_1\mu_p) + 2k_2\mu_s = 0,$$

Soit :

$$(VI) \quad \mu'_{se} = \frac{H_e + k_1\mu_p}{2k_2}.$$

La variation du moment vertical d'équilibre sous l'effet du champ extérieur sera :

$$(VII) \quad \mu'_{se} - \mu_{se} = \frac{H_e + k_1\mu_p}{2k_2} - \frac{k_1\mu_p}{2k_2} = \frac{H_e}{2k_2}.$$

On voit que la variation du moment vertical d'équilibre sous l'action d'un champ vertical extérieur est *proportionnelle à ce champ*.

Le nouveau champ résultant à l'équilibre aura alors pour valeur :

$$(VIII) \quad H'_e = \frac{1}{2} (k_1\mu_p + H_e).$$

Dans le cas présent, le champ extérieur sera le champ créé par le film.

Admettons que les dipôles du film fixés à la surface de l'eau soient orientés en *sens inverse* de celui des dipôles superficiels de l'eau (cette supposition peut paraître paradoxale étant donné l'hypothèse de structure d'où l'on est parti; elle paraîtra plus normale si l'on se reporte au schéma qui sera proposé plus loin [fig. 37]).

Dans ces conditions (sauf immédiatement au-dessous de chaque molécule du film) le sens du champ créé par le film sera tel qu'il tende à *favoriser l'orientation verticale* des molécules superficielles de l'eau.

On attribuera (d'une façon tout à fait arbitraire) un sens d'orientation *positif* aux dipôles superficiels de l'eau. Avec cette convention, l'orientation des dipôles du film sera négative, et le champ vertical H_f auquel est soumise une molécule du film du fait de toutes les autres (II, p. 46) aura une valeur algébrique voisine de $+\frac{1}{3} \cdot 11,1 \frac{m}{l^3}$.

d. Mécanisme d'une compression.

Comme on l'a vu plus haut, diverses expériences montrent que les films entraînent dans leurs déplacements la couche d'eau sous-jacente. On est conduit à imaginer la molécule du film entourée de molécules d'eau formant bloc avec elle. Dans ces conditions, la compression d'un film ne sera possible que par rupture de ce bloc semi-cristallin. On pourra envisager comme suit le mécanisme de la compression d'un film : aux points de rupture, un certain nombre de molécules superficielles de l'eau *plongent*, tandis que d'autres *émergent* en zone libre (derrière le « piston » qui sert à comprimer le film), à des places ouvertes grâce au mouvement d'ensemble envisagé (la surface totale de l'eau restant évidemment constante au cours de la compression).

Les molécules plongeuses sont supposées provenir à chaque instant de points équidistants de trois molécules du film voisines, c'est-à-dire des centres des triangles équilatéraux qui constituent le réseau des molécules du film.

e. Champ aux centres et champ agissant.

Un calcul simple (conduit comme celui de la page 45) donne la valeur du champ vertical H_c aux centres de ces triangles, valeur voisine de $+\frac{1}{3} \cdot 19 \frac{m}{l^3}$. Tel est le champ auquel échappent les molécules plongeuses.

Mais, d'autre part, au cours d'une compression élémentaire, une molécule superficielle d'eau *quelconque* reste fixe par rapport à la molécule du film la plus proche, et ne subit que les variations du champ vertical dû *aux autres* molécules du film. Ce champ diffère peu du champ H_f auquel est soumise une molécule du film du fait de toutes les autres molécules du film, champ calculé plus haut (II, p. 46) et dont l'intensité a été trouvée égale à $+11,1 \text{ m/l}^3$. Ainsi, quelle que soit la valeur du champ total H_a agissant, du fait du film, sur une molécule superficielle de l'eau, on a approximativement pour l'une quelconque de ces molécules (à condition qu'elle ne plonge pas au cours de la compression envisagée) :

$$H_a = H_f + C^{10}$$

$$\frac{dH_a}{dS} = \frac{dH_f}{dS}.$$

f. Bilan énergétique d'une compression élémentaire.

Remarquons d'abord que, si le moment vertical des molécules superficielles de l'eau était constant, l'énergie totale des molécules d'une surface d'eau dans le champ d'un film *donné* serait indépendante des positions des molécules du film ; si le film contient N molécules, l'énergie envisagée sera toujours égale à N fois l'énergie totale des molécules de la surface d'eau dans le champ d'une molécule du film. C'est dire que cette énergie restera constante au cours des compressions et des détentes que l'on pourra faire subir à ce film.

Il en sera tout autrement si le moment vertical des molécules d'eau est variable. En nous plaçant dans cette éventualité, envisageons une petite compression du film correspondant à la libération d'une molécule superficielle de l'eau, et décomposons cette compression comme suit :

1° Astreignons par la pensée toutes les molécules superficielles d'eau de la zone dépourvue de film à se redresser et à prendre pour moment vertical celui des molécules d'eau de la zone couverte par le film aux centres des triangles équilatéraux du réseau (point où l'intensité du champ vertical est voisine de $+19 \text{ m/l}^3$). Ce moment μ'_{sc} est supérieur au moment initial μ_{sc} ;

2° L'orientation de toutes les molécules étant alors « bloquée », faisons passer en zone libre une molécule superficielle de l'eau provenant d'un centre de triangle. On a supposé que le moment vertical de toutes les molécules restait constant : cette opération s'effectuera donc sans mise en jeu d'énergie, d'après la remarque qui a été faite plus haut ;

3° Ramenons alors le moment vertical des molécules d'eau de la zone libre à sa valeur initiale μ_{sc} . Il y a maintenant dans cette zone *une* molécule de plus qu'au début de ces opérations. Il peut résulter, du fait de cette molécule en surnombre, une variation d'énergie potentielle : on verra qu'elle est négligeable ;

4° Toute compression aura pour résultat de rapprocher les molécules du film, et d'augmenter l'intensité du champ vertical créé par le film, au point où se trouve l'une de ses molécules par exemple. De ce fait, toutes les molécules d'eau sous le film, que nous allons maintenant « débloquent », vont se fixer dans de nouvelles positions un peu mieux orientées, et ce dans un champ total orientant et croissant ; il en résultera une *diminution* de l'énergie potentielle de ces molécules.

Proposons-nous d'établir le bilan énergétique de ces opérations.

α) Tout d'abord nous avons astreint (opération 1) les x molécules superficielles de la zone libre à prendre pour moment μ'_{sc} ; puis nous avons ramené (opération 3) le moment de $x + 1$ molécule à la valeur $\mu_{sc} < \mu'_{sc}$, et ce, dans un champ vertical égal à chaque instant à $k_1\mu_p - k_2\mu_c$ (1). L'énergie mise en jeu sera :

$$\Delta W_{amol} = - [(k_1\mu_p - k_2\mu'_{sc})\mu'_{sc} - (k_1\mu_p - k_2\mu_{sc})\mu_{sc}] = \\ - k_1\mu_p(\mu'_{sc} - \mu_{sc}) + k_2(\mu'^2_{sc} - \mu^2_{sc}) = - [k_1\mu_p - k_2(\mu'_{sc} + \mu_{sc})](\mu'_{sc} - \mu_{sc}).$$

Or, d'après (IV), (VI) et (VII) :

$$\mu'_{sc} - \mu_{sc} = + \frac{H_c}{2k_2} \\ \mu'_{sc} + \mu_{sc} = \frac{k_1\mu_p}{k_1} + \frac{H_c}{2k_2}.$$

D'où :

$$\Delta W_{amol} = - \left(+ k_1\mu_p - \frac{k_2k_1\mu_p}{k_2} - \frac{k_2H_c}{2k_2} \right) \frac{H_c}{2k_2} = + \frac{H_c^2}{4k_2}$$

(où H_c est voisin de $+\frac{9m}{l^3}$).

Le terme de la *pression superficielle* $\left(- \frac{\Delta W}{\Delta S} \right)$ correspondant à cette part d'énergie sera $+\frac{\Delta W_{\alpha}}{\lambda^2}$ puisque la petite compression envisagée avait pour valeur l'aire λ d'une molécule superficielle de l'eau. Soit :

$$p_{\alpha} = + \frac{H_c^2}{4k_2\lambda^2}, \quad \text{ou environ : } + \frac{23m^2}{k_2\lambda^2 l^6}.$$

Ce terme contient au dénominateur une puissance de l supérieure à la cinquième ; aussi négligerons-nous le terme en $\frac{1}{l^6}$ en première approximation.

β) Évaluons l'énergie dW_{β} mise en jeu du fait du resserrement des molécules du film au cours d'une compression élémentaire, et de l'augmentation d'intensité du champ vertical créé par le film. Il en résulte pour une molécule quelconque de la surface de l'eau une variation de moment vertical d'équilibre $d\mu_{sc}$; cette variation se produisant dans le champ total H_t auquel est soumise chaque molécule superficielle, l'énergie cherchée sera :

$$- \Sigma d(H_t\mu_{sc}) = - \Sigma (H_t d\mu_{sc} + \mu_{sc} dH_t)$$

étendu à toutes les molécules superficielles d'eau de la zone couverte par le film.

Le champ total H_t est le champ résultant à l'équilibre H_{re} (VIII), égal à

$$\frac{1}{2}(k_1\mu_p + H_c).$$

Le champ extérieur est le champ agissant H_a (égal pour une molécule quelconque à $H_f + C_{te}$).

(1) Ce réarrangement s'accomplit en dehors de l'action du champ extérieur.

Et $d\mu_{se} = \frac{dH_e}{2k_2}$ (d'après VII), c'est-à-dire que pour n'importe quelle molécule,

$$d\mu_{se} = \frac{dH_f}{2k_2}.$$

D'où, pour une molécule quelconque :

$$H_e d\mu_{se} = \frac{1}{2} (k_1 \mu_p + H_a) \frac{dH_f}{2k_2}.$$

D'autre part,

$$\mu_{se} dH_e = \frac{k_1 \mu_p + H_a}{2k_2} \cdot \frac{1}{2} dH_f.$$

Au total,

$$-\Sigma d(H_e \mu_{se}) = -\Sigma \left(\frac{k_1 \mu_p + H_a}{2k_2} \right) dH_f.$$

Sauf pour des films très condensés, on peut en première approximation négliger dans cette somme la valeur moyenne de H_a devant le champ profond $k_1 \mu_p$, et écrire :

$$dW_\beta = -\Sigma d(H_e \mu_{se}) = -n \frac{k_1 \mu_p}{2k_2} dH_f.$$

n étant le nombre de molécules superficielles de l'eau de la zone couverte par le film.

D'autre part, lors d'une détente ou d'une compression ayant pour valeur dS , on a :

$$dS = Nd(l^2) = 2Nl \, dl$$

N étant le nombre des molécules du film. D'où :

$$\frac{dW_\beta}{dS} = -\frac{n}{2Ndl} \cdot \frac{k_1 \mu_p}{2k_2} dH_f.$$

Mais $\frac{n}{N} = \frac{l^2}{\lambda^2}$. Le terme de la pression superficielle correspondant à cet effet s'écrira :

$$p_{ec}\beta = -\frac{dW_\beta}{dS} = -\frac{k_1 \mu_p}{4k_2 \lambda^2} \frac{dl}{dl}.$$

Remplaçons H_f par sa valeur approximative, $+11,1 \frac{m}{l_3}$: on aura

$$p_{ec}\beta = -\frac{k_1 \mu_p}{k_2 \lambda^2} \frac{33,3m}{4l^3} = -8,35 \frac{k_1 \mu_p}{k_2 \lambda^2} \frac{m}{l^3}.$$

Ce terme est négatif : il correspond en effet à une diminution d'énergie potentielle corrélative à une compression.

Puisqu'on a négligé p_{ecz} , c'est à l'expression $p_{ec}\beta$ que se réduit le terme électro-capillaire. J'ai tenté de calculer une valeur approximative du rapport k_1/k_2 (voir page 57). Mais ce calcul est assez incertain ; de plus le rapport k_1/k_2 dépend vraisemblablement de la température.

Dans ces conditions, il est préférable de remplacer le facteur $8,35 \frac{k_1}{k_2}$ par un facteur empirique β que l'expérience permettra de préciser. On écrira :

$$(B) \quad p_{ec} = -\beta \frac{\mu_p}{\lambda^2} \frac{m}{l^3}$$

Tel sera le deuxième terme de notre équation d'état.

DEUXIÈME HYPOTHÈSE DE STRUCTURE.

L'hypothèse provisoire sur la constitution superficielle de l'eau d'où nous sommes partis ne saurait être retenue comme une représentation de la réalité. Les molécules d'eau sont certainement placées les unes par rapport aux autres de façon à former un tout aussi cohérent que possible; or l'hypothèse ci-dessus ne correspond à aucune possibilité de cohésion.

Je proposerai une autre hypothèse de structure superficielle, qui ne devra pas être prise non plus comme une représentation de la réalité, mais qui, néanmoins, présente quelques avantages sur la précédente. Elle consiste à supposer une alternance entre des chapelets de molécules orientées positivement, et des chapelets de molécules orientées négativement, ces derniers étant décalés en profondeur d'une *demi-molécule* sur les chapelets positifs (fig. 37).

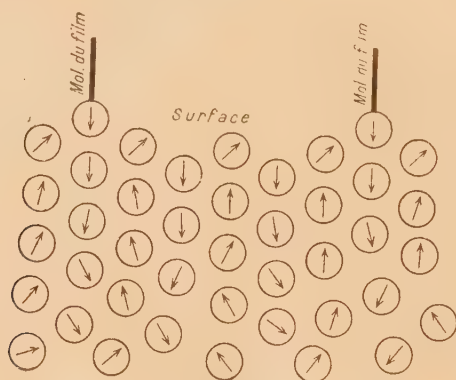


Fig. 37.

En projection horizontale, on peut envisager une maille en forme d'hexagone plus ou moins régulier (1) : il faut alors considérer chaque chapelet à orientation positive comme entouré immédiatement par 6 chapelets dont 2 sont à orientation positive et sans décalage, et 4 à orientation négative, et décalés en profondeur d'une demi-molécule; ce qui conduit à supposer une sorte de « gaufrage » de la surface : sur toutes les molécules visibles pour un observateur placé au-dessus de la nappe d'eau, il n'y en a qu'une sur deux qui soient réellement des molécules superficielles.

De même que les molécules d'un film s'orientent toujours dans le même sens par rapport à l'eau, il faut supposer que les molécules d'eau elles-mêmes présentent toujours le même pôle vers le haut quand elles sont en surface : c'est cette orientation que nous appelons *positive*, dans ce chapitre, d'une façon d'ailleurs arbitraire.

On admettra, pour simplifier les calculs, que seule la couche supérieure (couche positive) peut avoir son orientation moyenne modifiée par un champ extérieur; les molécules de quelques couches plus profondes étant supposées bloquées du fait de leurs actions mutuelles.

(1) La possibilité d'une disposition en carrés — cas particulier d'une disposition en hexagones non réguliers — n'est pas exclue.

Cette hypothèse conduit à une possibilité de *cohésion* de la couche supérieure de l'eau. De plus elle permet de comprendre comment une molécule du film se fixe à la surface de l'eau (fig. 37), dans l'alignement des molécules orientées négativement et dans le même sens qu'elles.

C'est en partant de cette hypothèse que nous allons tenter le calcul des facteurs k_1 et k_2 .

Essai de calcul numérique des facteurs k_1 et k_2 .

On sait que le champ créé par un petit dipôle de moment M et de centre O en un point P à distance r a pour composantes, en direction OP : $H_r = \frac{2M \cos \theta}{r^3}$, et en direction perpendiculaire à OP : $H_t = \frac{M \sin \theta}{r^3}$, si θ est l'angle que fait la droite OP avec la direction du dipôle (fig. 38). La composante de ce champ en direction *parallèle à l'axe du dipôle* est :

$$(IX) \quad \frac{2M \cos \theta}{r^3} \times \cos \theta - \frac{M \sin \theta}{r^3} \times \sin \theta = \frac{M}{r^3} (2 \cos^2 \theta - \sin^2 \theta) = \frac{M}{r^3} (3 \cos^2 \theta - 1).$$

En vue du calcul approché du champ qui baigne les molécules superficielles, j'ai supposé l'existence de courts chapelets verticaux au voisinage de la surface; la maille de ces chapelets est égale à λ , et le volume dont ils disposent se projette horizontalement suivant une aire égale à λ^2 .

Soit une molécule de la couche supérieure (couche $n^\circ O$) prise comme molécule de référence : une molécule de la couche $n^\circ p$ (profondeur $p\lambda$) et de rang $n\lambda$ (distance $n\lambda$ à la verticale passant par la molécule de référence) créera au point où se trouve la molécule de référence un champ vertical égal (d'après IX) à :

$$(X) \quad H_v = \frac{\mu_p}{((p\lambda)^2 + (n\lambda)^2)^{3/2}} \times (3 \cos^2 \theta - 1) = \frac{\mu_p}{\lambda^3} \times \frac{2p^2 - n^2}{(p^2 + n^2)^{5/2}}.$$

Cette formule permet le calcul du champ superficiel et du champ profond dans toutes les hypothèses de structure superficielle que l'on peut imaginer (car on peut donner à p et à n des valeurs entières ou fractionnaires).

Je crois inutile d'insister sur la conduite de ce calcul; l'application de la formule X conduit aux résultats suivants :

Champ provenant des couches $p = \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}$, etc., en un point où se trouve une molécule de la couche supérieure :

$$H_p \neq + 3,8 \frac{\mu_p}{\lambda^3} (1).$$

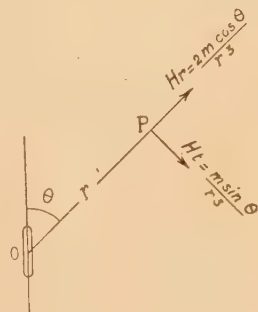


Fig. 3.

(1) λ^2 n'est pas ici l'aire dont disposent les molécules de la couche supérieure, mais la section horizontale des cylindres verticaux dont disposent les chapelets, quelque soit leur sens d'orientation, soit, dans l'hypothèse proposée, la moitié de l'aire moléculaire des seules molécules de l'assise supérieure.

Champ provenant des molécules de la couche supérieure, au point où se trouve une molécule de cette dernière :

$$H_s \neq -3,8 \frac{\mu_p}{\lambda_c^3}.$$

(Avec les notations employées plus haut :

$$k_1 = \frac{3,8}{\lambda_c^3}; \quad k_2 = \frac{3,8}{\lambda_c^3}).$$

Le rapport k_1/k_2 serait approximativement de l'ordre de l'unité.

Il ne convient pas de chercher dans ces résultats numériques autre chose qu'un ordre de grandeur.

La structure superficielle réelle de l'eau est certainement plus complexe que les schémas proposés (on parviendra peut-être à s'en faire une idée en utilisant le modèle de BERNAL et FOWLER [8]). Retenons toutefois, du deuxième schéma proposé, l'idée de molécules d'eau diversement orientées à la surface de l'eau et d'une dissymétrie en degrés de liberté et en profondeur entre ces diverses sortes de molécules, dissymétrie permettant de ramener le problème au précédent. Spécifions que ce qu'on a appelé « champ profond » pourrait être à remplacer par un champ d'interaction moléculaire, strictement limité à une molécule donnée (la molécule voisine pouvant être soumise à un champ différent ou même de signe contraire).

De plus, l'agitation thermique, que l'on a négligée dans tout ce qui précède, est susceptible de faire varier avec la température l'orientation initiale des molécules voisines de la surface et la valeur des champs auxquels elles donnent naissance.

III. Pression cinétique.

J'admettrai qu'un gaz superficiel parfait étalé sur une surface liquide rectangulaire est équivalent à un gaz à trois dimensions, enfermé dans un récipient parallélépipédique dont deux faces parallèles (les faces horizontales) sont extrêmement rapprochées. Les molécules de ce gaz sont astreintes à de nombreux rebondissements sur ces deux faces. Je ne m'attacherai qu'aux chocs de ces molécules sur les autres faces du parallélépipède, supposées réduites presque à l'état de lisières linéaires.

Les calculs de la théorie cinétique des gaz s'appliquent sans modification, sinon dans la façon de dénombrer les molécules, que je compterai non plus par cm^3 , mais par cm^2 d'une grande face.

La pression superficielle sera égale au produit de la vitesse quadratique moyenne normale à la lisière et parallèle au plan d'une grande face, par la « masse spécifique superficielle » σ du gaz (masse par cm^2).

Comme dans le cas des gaz à trois dimensions, la composante de la vitesse quadratique moyenne U dans la direction envisagée est X telle que $U^2 = 3X^2$; et l'on a

$$p = \frac{1}{3} U^2 \sigma = \frac{1}{3} \frac{M}{S} U^2.$$

D'où $pS = \frac{1}{3} M U^2 = RT$, exactement comme pour les gaz à trois dimensions (1) (2).

(1) La validité de la loi des gaz pour les films superficiels dilués avait été prévue par LANGMUIR, grâce à un vaste détour.

(2) M étant la masse moléculaire.

Ainsi, dans le cas d'un gaz superficiel réel, on ajoutera aux termes relatifs aux interactions dipôlaires le terme relatif à l'énergie cinétique des molécules du film (1), soit $p_{cin} = \frac{RT}{S}$ ou :

$$(C) \quad p_{cin} = \frac{RT}{\mathcal{N} l^2} \quad (2).$$

Tel sera le troisième terme (terme cinétique) de notre équation d'état. Rappelons qu'à 19° C ou 292° abs, $RT/N = 400 \cdot 10^{-16}$. Autrement dit, à la température moyenne des expériences, $p_{cin} = \frac{400 \cdot 10^{-16}}{l^2}$.

Remarquons que la composante de l'énergie en direction normale au plan du film se manifestera par des vibrations verticales de faible amplitude autour de la position d'équilibre des molécules du film dans le plan de la surface de l'eau, vibrations équivalant aux nombreux rebondissements dont j'ai parlé plus haut.

Équation d'état des couches monomoléculaires fluides.

En faisant la somme des trois termes que nous venons de calculer, nous obtenons :

$$p = 8,35 \frac{m^2}{l^5} - \beta \frac{\mu_p}{\lambda^2} \frac{m}{l^3} + \frac{RT}{\mathcal{N} l^2}.$$

Comparaison avec les résultats expérimentaux.

L'équation devient, en transformant les coefficients de façon à mesurer les pressions superficielles en dynes/cm, les moments en debyes et les longueurs en angströms :

$$p = 83500 \frac{m^2}{l^5} - B \frac{m}{l^3} + \frac{400}{292} \frac{T}{l^2} \\ \left(\text{avec } B \sim 10000 \beta \frac{\mu_p}{\lambda^2} \sim 83500 \frac{k_1 \mu_p}{k_2 \lambda^2} \right).$$

On peut supposer que le facteur B est le même pour des films différents à une température donnée, alors que le paramètre m , moment vertical de la molécule, dépend essentiellement de la nature du film.

Le rapprochement avec une bonne courbe expérimentale permettra de déterminer les paramètres inconnus (voir fig. 4a).

(1) Rappelons qu'on a supposé que les molécules du film s'écartaient assez peu de leurs positions d'équilibre statique.

(2) $\mathcal{N}$ étant le nombre d'AVOGADRO.

On pourra partir d'un isotherme de l'acide oléique sur N/100 HCl à 19° C. Deux points de la courbe sont nécessaire à l'identification : on choisira par exemple le premier point où $p = 0$ (point de DEVAUX, extrapolé, mais de bien peu), et le point de rencontre de la courbe expérimentale avec l'hyperbole de MARIOTTE, point où l'équation se réduit à l'égalité des deux premiers termes.

L'identification nous conduit à prendre $m = 2,18$ pour l'acide oléique, dans les conditions de l'expérience, et à donner au facteur B à 19° C la valeur 4.400

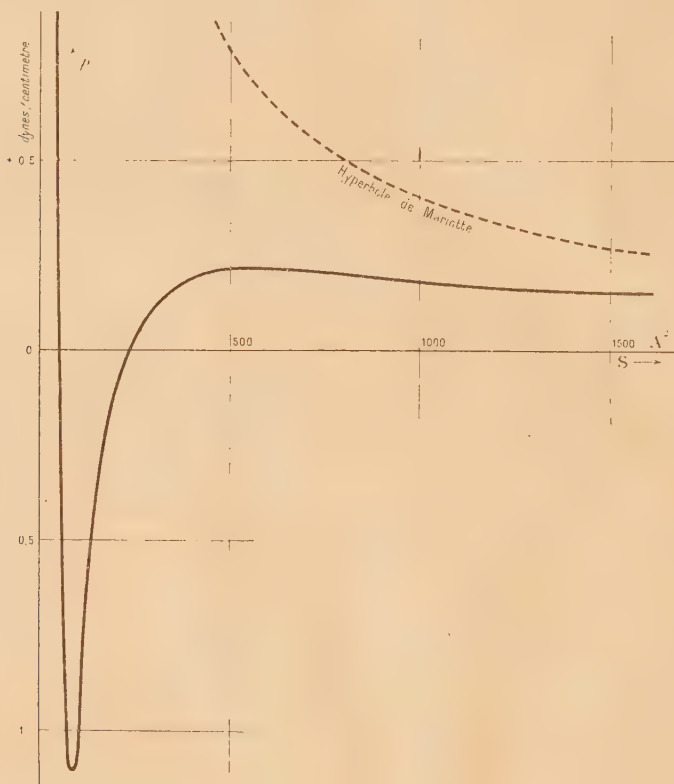


Fig. 39.

Courbe représentative de l'équation :

$$\frac{83.500 \, m^2}{l^3} - \frac{4.400 \, m}{l^3} + \frac{400}{l^2}$$

(pour $m = 1,6$).

Nous adopterons alors l'équation :

$$p_{(19^\circ)} = 83500 \frac{m^2}{l^3} - 4400 \frac{m}{l^3} + \frac{400}{l^2}.$$

Dans cette équation, le paramètre m doit être caractéristique du film envisagé. En donnant à m un certain nombre de valeurs, nous construisons une famille de courbes. Chacune de ces courbes, en coordonnées pressions-surfaces, est une courbe en S un peu analogue à une courbe de VAN DER WAALS. Bien entendu, dans la réalité expérimentale, l'S de la courbe sera remplacé par un palier. La courbe

ne coupe qu'une fois l'hyperbole de MARIOTTE, dans la région des fortes concentrations du film, et tend à la rejoindre asymptotiquement dans la région des grandes dilutions. La figure 39 représente la partie centrale d'une de ces courbes. Il est impossible de faire figurer toute la portion intéressante d'une telle courbe sur une feuille unique sans changement d'échelle. Aussi représenterons-nous séparément par la suite :

- 1° Les courbes « hautes pressions », en coordonnées pressions-surfaces ;
- 2° Les courbes « basses pressions », en coordonnées pressions-densités.

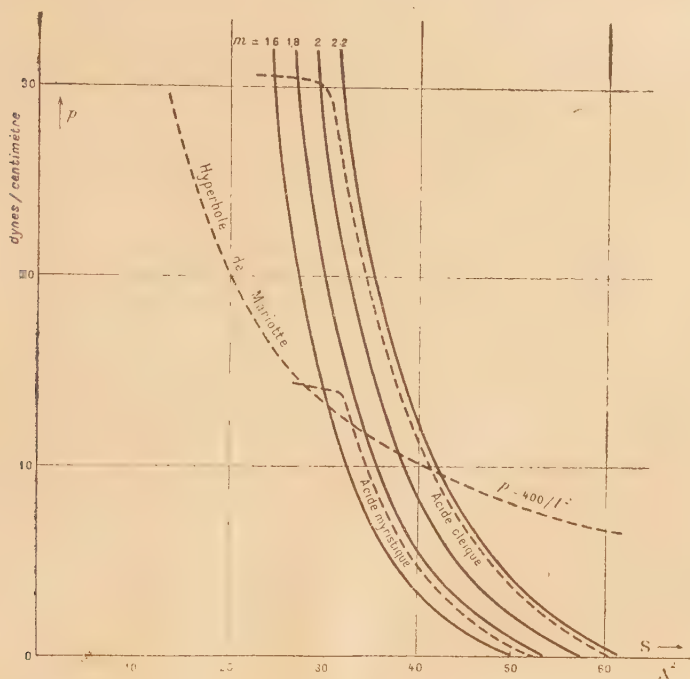


Fig. 40.

$$p = \frac{38.500 \text{ m}^2}{l^5} - \frac{4.400 \text{ m}}{l^3} + \frac{400}{l^2}$$

(vers 19° C).

1° Courbes hautes pressions (films liquides).

La courbe calculée construite en prenant $m = 2,18$ n'a pas seulement deux points communs avec la courbe expérimentale de l'acide oléique, mais elle coïncide avec cette dernière entre 0 et 20 dynes/cm, sans jamais s'en écarter de plus de 1 p. 100 (ordre de grandeur des erreurs expérimentales) [fig. 40]. Au-dessus de 20 dynes/cm, la coïncidence est un peu moins bonne.

La courbe construite pour $m = 1,76$ coïncide, tout aussi bien, avec la courbe expérimentale du film d'acide myristique (dans sa partie liquide) sur N/100 HCl à 19° C.

Les valeurs de m déduites de ces rapprochements, qui doivent théoriquement mesurer en unités Debye le moment électrique de la molécule, paraissent être d'un ordre de grandeur satisfaisant (1).

Remarque. — Au point où la courbe rencontre l'hyperbole de MARIOTTE, l'équation devient :

$$83500 \, m^2/l^5 = 4400 \, m/l^3$$

d'où

$$m = \frac{4400}{83500} l^2 = 0,0527 l^2.$$

Dans l'hypothèse où B ne dépend pas de la nature du film, la valeur de m est proportionnelle à l'abscisse du point de rencontre de la courbe pressions-surfaces avec l'hyperbole de MARIOTTE.

2° Courbes basses pressions (films gazeux).

Pour les films très dilués, le premier terme de l'équation d'état tend à devenir négligeable devant les deux autres, et l'équation peut être réduite à :

$$p = -\frac{4400 \, m}{l^3} + \frac{400}{l^2}.$$

équation suffisante pour représenter le phénomène en première approximation, au delà de $2.000 \, \text{\AA}^2$ par exemple pour les films courants.

La famille de courbes obtenues en faisant varier m est représentée dans le système de coordonnées pressions-densités par une gerbe de courbes tangentes à l'origine à la droite qui figure la loi de MARIOTTE (fig. 41). [Les courbes tracées en tenant compte du premier terme ont la même allure générale et se placent légèrement au-dessus des courbes tracées sans en tenir compte.]

J'ai signalé précédemment (chapitre II) les vérifications expérimentales auxquelles je me suis livré, relativement à la forme du deuxième terme, vérifications qui ont conduit à une puissance -3 de la longueur l , en accord avec les calculs précédents.

On retrouve, par identifications de ces courbes de basses pressions, des valeurs de m très voisines de celles que l'on avait obtenu à l'aide des courbes de hautes pressions (pour l'acide myristique, $m = 1,81$ au lieu de $1,76$ debye; pour l'acide oléique, $m = 2,25$ environ au lieu de $2,18$ debye) [fig. 41].

Tentons maintenant de rapprocher la valeur expérimentale du facteur B de la valeur théorique calculée à l'aide du rapport k_1/k_2 :

$$B_{exp} (19^\circ) = 4400$$

$$B_{th} = 83500 \frac{k_1 \mu_p}{k_2 \lambda^2} \neq 83500 \cdot 1 \cdot \frac{\mu_p}{\lambda^2}.$$

En raison du gaufrage de la surface, l'aire λ^2 à faire intervenir serait le double

(1) Rappelons que m est sans doute la somme du moment vertical de la molécule du film et des modifications apportées par la molécule du film au moment vertical des molécules d'eau voisines.

de l'aire correspondant à la section horizontale des cylindres dont disposent les chapelets moléculaires, soit approximativement $\lambda^2 = 20 \text{ \AA}^2$ (1).

$$\text{D'où} \quad 4400 = \frac{83500}{20} \mu_p.$$

$$\mu_p \approx 1 \text{ debye.}$$

On sait que le moment dipolaire de la molécule d'eau voisin de 1,8 debye : la valeur de μ_p paraît donc d'un ordre de grandeur correct.

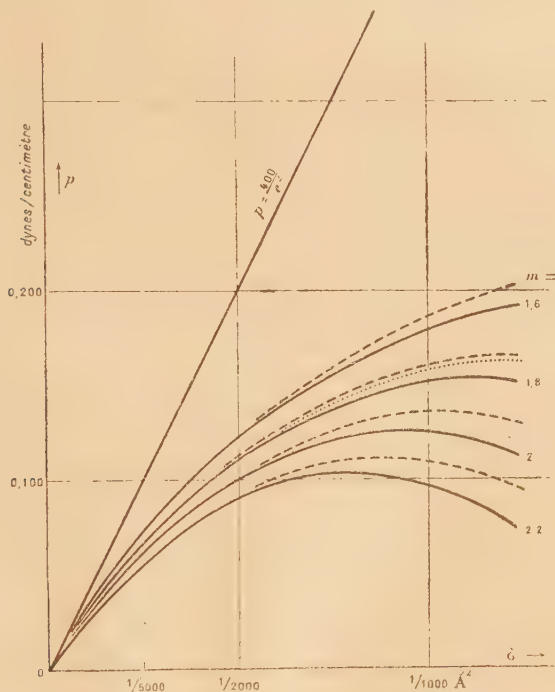


Fig. 41.

État gazeux : Courbes théoriques

(vers 19°)

Trait plein . 3 termes.

Pointillé . . . 2 termes.

Ponctué . . . Acide myristique (expérimental).

*
* *

En fin de compte, la bonne concordance des courbes théoriques et des courbes expérimentales, pour les films concentrés comme pour les films dilués, et les valeurs vraisemblables des moments électriques déduites des identifications, m'ont encouragé à faire l'exposé de cette étude théorique, bien que j'en connaisse les imperfections.

(1) La puissance $2/3$ du volume occupé par une molécule d'eau dans l'état liquide a pour valeur $9,75 \text{ \AA}^2$.

CHAPITRE IV.

COMPLÉMENTS À L'ÉTUDE THÉORIQUE
DES COUCHES MONOMOLÉCULAIRES.

1. Influence de la température sur les termes de l'équation d'état.

Dans ce qui précède la température a été supposée sensiblement constante et voisine de 19°C .

En fait on sait par expérience que les variations de température influent sur la forme des isothermes d'une façon considérable.

Tentons d'interpréter cette influence à l'aide de données théoriques que nous avons acquises.

Le premier terme de l'équation d'état ne paraît pas devoir subir de modifications notables du fait des variations de température.

Le deuxième terme contient le moment vertical μ_p de la molécule d'eau voisine de la surface. Or il est vraisemblable qu'une augmentation d'énergie cinétique tend à diminuer ce moment vertical, ce qui se traduira par une diminution du facteur B du terme électrocapillaire.

Quant au facteur du troisième terme, il variera proportionnellement à la température absolue. On peut l'écrire $400\text{ T}/292$, puisqu'il est égal à 400 pour $T = 292^{\circ}\text{K}$ ou 19°C .

Détermination de la fonction $B_{(T)}$ par l'analyse du réseau d'isothermes d'ADAM et JESSOP [4].

La confrontation de l'équation d'état :

$$p = \frac{83500\text{ m}^2}{l^2} - \frac{Bm}{l^2} + \frac{400\text{ T}/292}{l^2}$$

avec les courbes d'ADAM et JESSOP relatives aux films liquides d'acide myristique à diverses températures (fig. 42) m'a permis des identifications excellentes (sauf pour la courbe $34^{\circ},4$ légèrement aberrante).

La valeur de m convenant à ces identifications est 1,76 debye.

Quant au facteur B, il varie dans le sens prévu, et passe par les valeurs 4.240 à $26^{\circ},2$, et 4.680 à $7^{\circ},2$. Ses variations paraissent à peu près linéaires dans ce bref intervalle de température.

Comme il est vraisemblable que μ_p s'annule à la température critique t_c , on peut tenter d'exprimer B, proportionnel à μ_p , en fonction de la différence $t_c - t$ (pour l'eau $t_c = 374^{\circ}\text{C}$). La relation empirique $B = 0,035 (t_c - t)^2$ représente très correctement les résultats expérimentaux dans l'intervalle envisagé (mais à vrai dire une fonction linéaire de t les représenterait aussi bien) [fig. 42 A].

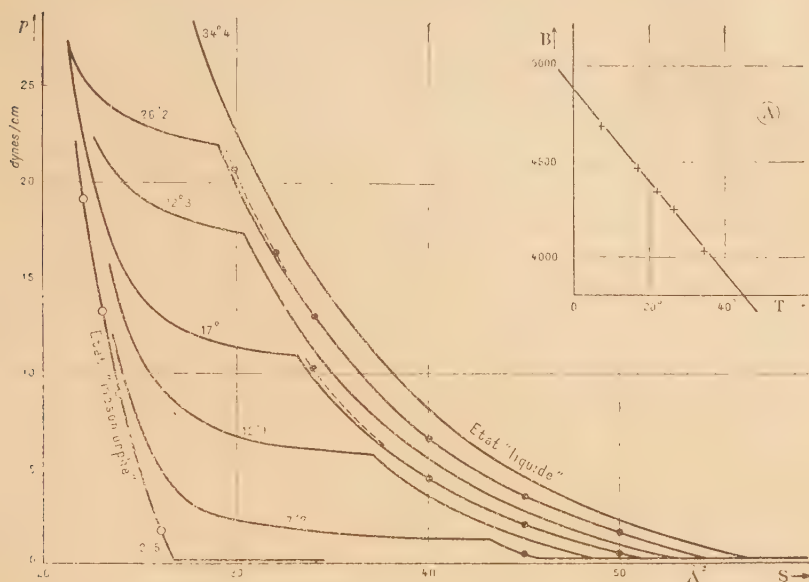


Fig. 42.

Réseau d'isothermes de l'acide myristique (sur N/50 HCl)
d'après ADAM et JESSOP

État liquide : les points ● proviennent de l'équation :

$$p = \frac{83.500 \cdot (1,76)^2}{\lambda^5} - \frac{B \cdot 1,76}{\lambda^3} + \frac{400}{292} \frac{T}{\lambda^2}.$$

État mésomorphe : les points ○ proviennent de l'équation :

$$p = \frac{68.500 \cdot (1,88)^2}{\lambda^5} - \frac{B \cdot 1,88}{\lambda^3}.$$

Valeurs de B : les points + proviennent de l'analyse des courbes expérimentales.

Comparaison entre les effets des variations de m et de T .

Si l'on passe, à température constante, d'un film de moment m à un autre film de moment $m' > m$, l'arc de courbe des hautes pressions se décalera vers la droite; on sait en effet que l'abscisse du point de rencontre de la courbe avec l'hyperbole de MARIOTTE est proportionnelle au moment vertical de la molécule (page 62). Les écarts de la loi du gaz superficiel avec la loi de MARIOTTE, conditionnés par le deuxième terme de l'équation, augmenteront avec m , et l'arc de la courbe d'état gazeux s'inclinera vers le bas. La hauteur du palier de vaporisation, principalement conditionnée par la forme de la courbe d'état gazeux, diminuera quand m augmentera.

Ces effets sont schématisés par la figure 43 (A).

Si maintenant m restant constant on augmente la température, on peut s'attendre à observer, du fait de la diminution du facteur B et de l'augmentation du facteur du 3^e terme, un léger décalage vers la droite de la courbe des hautes pressions, une

diminution des écarts à la loi de MARIOTTE, et de ce fait une augmentation de la hauteur du palier de vaporisation.

Ces effets sont schématisés par la figure 43 (B).

Les observations expérimentales sont conformes à ces données théoriques.

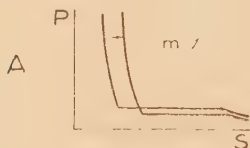


Fig. 43 (A).

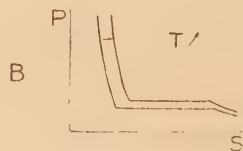


Fig. 43 (B).

2. Les paliers (1).

La forme en S de la courbe théorique indique (exactement comme à trois dimensions) qu'il existe deux concentrations de la couche telles que l'on puisse passer de l'une à l'autre à pression constante en mettant en jeu la même énergie que si l'on suivait la sinuosité de la courbe. Des échanges moléculaires statistiques se font entre les plages de film qui sont respectivement en ces deux états; et, au cours d'une compression ou d'une détente, l'équilibre subsiste entre les deux phases tant que l'une ou l'autre n'est pas épuisée. Cet équilibre est représenté théoriquement par un palier horizontal qui découpe sur l'S de la courbe deux boucles d'aires égales (2).

Si le plus condensé de ces deux états est celui qu'on a nommé « état liquide », il est naturel d'appeler le palier : *palier de vaporisation*. Il existe aussi des équilibres entre films solides et films très dilués : le palier sera alors un palier de sublimation.

Il est facile de prévoir, en considérant le deuxième terme de l'équation, que la hauteur du palier de vaporisation ira en décroissant lorsque la valeur du moment électrique de la molécule ira en croissant.

Paliers imparfaits.

Les mesures d'ADAM et JESSOP, et les miennes, ont mis en évidence l'existence des paliers de vaporisation assez imparfaits.

J'ai formulé plus haut l'hypothèse suivant laquelle de petits agglomérats plans de phase condensée en équilibre avec des molécules isolées exerceraient une pression osmotique qui viendrait s'ajouter à la pression de vapeur saturante. Cette hypothèse demande quelques justifications.

Comme il a déjà été dit, il est possible que les deux phases en présence restent finement mêlées, puisque aucune force n'intervient pour les séparer.

(1) Il n'est question ici que des *paliers bas*, correspondant à un équilibre entre deux phases dont l'une est gazeuse; non des paliers étudiés par ADAM et JESSOP (fig. 42) correspondant à l'équilibre entre deux états condensés, ni des paliers de saturation, correspondant à un équilibre entre deux phases dont l'une n'est pas superficielle.

(2) En fait, le palier est un peu plus haut qu'il ne devrait l'être en appliquant strictement l'équation d'état qu'on vient d'établir.

Proposons-nous de montrer qu'un gaz fait d'agglomérats moléculaires mêlés à des molécules isolées de concentration donnée (concentration évaluée en fonction de l'espace libre entre les agglomérats) exerce une pression sensiblement égale à la somme des pressions exercées par les molécules isolées (pression de vapeur saturante) et de la pression cinétique exercée par les agglomérats.

S'il en est ainsi, lorsque le nombre des agglomérats (dont la dimension moyenne est supposée constante) augmentera dans une enceinte donnée, le nombre total des unités cinétiques distinctes diminuera, et pourtant la pression totale augmentera. Ce fait peut paraître paradoxal ; je crois pouvoir l'expliquer par le raisonnement suivant :

1° Envisageons une aire remplie de très petites molécules isolées (fig. 44, I) ;

2° La pression cinétique exercée par ces molécules ne changera pas si nous remplaçons les molécules contenues dans une portion P de cette aire (portion représentée sur la figure par un rectangle pointillé) par une plaque solide fixe, puisque les molécules restantes conservent la même densité superficielle (fig. 44, II) ;

3° Si maintenant nous rompons la plaque solide, à température constante, en une multitude de fragments libres de se déplacer à la surface liquide comme de grosses micelles (fig. 44, III), il semble évident que la pression se trouve alors augmentée du fait de l'énergie thermique de ces micelles, puisque l'espace libre intermicellaire reste le même que dans le cas de la plaque entière.

On peut donc considérer la pression cinétique du mélange de petites molécules et de grosses micelles comme la somme de la pression cinétique des petites molécules à une concentration correspondant à l'espace intermicellaire, et de la pression cinétique des micelles elles-mêmes.

On pourrait s'étonner qu'un équilibre entre deux phases soit compatible avec une pression variable. Cela s'explique si l'on remarque que ce n'est pas la pression qui intervient dans l'équilibre, mais la concentration. Si un îlot condensé perd en moyenne n molécules par seconde, l'équilibre subsistera s'il en « accroche » en moyenne le même nombre dans le même temps, ce qui dépend de la concentration des molécules isolées mesurées dans l'espace libre dont elles disposent, et non de la pression totale exercée par le système.

Enfin, nous supposons que la dimension des agglomérats n'augmente pas indéfiniment. A trois dimensions, une phase composée d'un brouillard de fins globules tend à se rassembler en une grosse goutte, parce que l'énergie superficielle du système s'en trouve abaissée ; ici au contraire on peut envisager que les gros agglomérats plans, aux abords plus ou moins festonnés ou déchiquetés, soient plus fragiles que des agglomérats plus petits, qui conservent encore quelque trace d'un réseau régulier.

Equation du « palier imparfait ». — Un calcul, conduit en admettant que les agglomérats de phase condensée en équilibre avec les molécules isolées conservent une dimension moyenne constante tout au long de la détente, donne, pour la pression

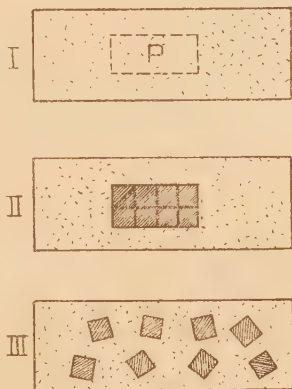


Fig. 44.

cinétique exercée par les seuls agglomérats, la valeur approximative suivante (1) :

$$p_{agg} = \frac{RT}{\mathcal{N}\alpha\sigma} \left(1 - \frac{\sigma}{S_2} \right)$$

où α est le nombre moyen de molécules par agglomérat, σ l'aire moléculaire moyenne au point envisagé, S_2 l'aire moléculaire au point de condensation (fig. 45).

Les variations de cette pression sont représentées

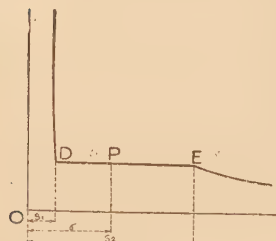


Fig. 45.

par une courbe assez voisine de l'hyperbole $= d \frac{RT}{\mathcal{N}\alpha\sigma}$, tout au moins dans le domaine de concentrations qui suit immédiatement le point de vaporisation.

Pour avoir la pression totale, il convient d'ajouter à la valeur que l'on vient de calculer la valeur de la pression de vapeur saturante, mesurée au point de condensation E.

Dans le système pressions-concentrations, le phénomène total se représente approximativement par une droite inclinée.

La confrontation de la relation ci-dessus avec un palier d'une isotherme expérimentale de l'acide oléique (celle de la fig. 19 par exemple) permet de conclure que dans ce cas les agglomérats contiennent en moyenne 150 ou 160 molécules.

Généralisation. Cas des triglycérides légers.

Les agglomérats qui contiennent plusieurs milliers de molécules n'exercent pas de pression cinétique suffisante pour déformer d'une façon notable l'horizontalité du palier.

Au contraire, si les agglomérats ne contiennent que quelques molécules, le palier sera déformé au point de devenir méconnaissable.

Le cas de certains triglycérides (tricaprène, tricaprène, tricaproène) paraît s'expliquer de cette façon. Les interactions entre les molécules de ces triglycérides diminuent sans doute très rapidement avec la distance, le moment vertical de leurs dipôles s'annulant probablement aux grandes dilutions (2). C'est ce qui expliquerait la fragilité des agglomérats contenant plus de quelques molécules. Peut-être même (pour la tricaprène et la tricaproène) les dipôles, complètement horizontaux dès le bas de la courbe des hautes pressions, ne pourraient donner que des associations presque neutres de deux molécules tête-bêche, agglomérats ne tendant à peu près plus à « accrocher » aucune autre molécule.

3. Un autre type d'aberration : cas de la trilaurine et de la trioléine.

A la suite des courbes de la figure 40, les isothermes de la trilaurine et de la trioléine occuperaient des positions correspondant à des moments moléculaires compris entre 5 et 7, valeurs probablement trop élevées; de plus les courbes expérimentales concordent assez mal avec les courbes théoriques correspondantes.

(1) Voir comptes-rendus du Congrès de Bordeaux (octobre 1947), à paraître au *J. de Ch. Phys.* (Note ajoutée en 1947.)

(2) Ce qui est en désaccord avec l'hypothèse du moment vertical constant, formulée au début de cet exposé théorique. L'idée d'un moment nul aux grandes dilutions paraît être imposée par le fait que les gaz superficiels de ces corps sont des gaz parfaits ($m = 0$).

Les grosses molécules de ces corps à trois groupes polaires n'occupent certainement pas une aire négligeable, et leurs actions électrostatiques ne peuvent pas être ramenées à celles de simples dipôles; on améliorera les résultats en supposant que deux molécules voisines dont les axes sont distants de d ont des actions mutuelles peu différentes de celles de deux dipôles de moment $m/2$ et de distance $d - 2r$ ou $d - \delta$ (r étant le rayon de la molécule). Il paraît utile également d'introduire une «cosurface». L'équation devient :

$$p = \frac{83500 m^2}{4(1-\delta)^5} - \frac{4400 m}{\delta^3} + \frac{400}{\delta^2 - \frac{\pi\delta^2}{3}}.$$

En donnant à δ la valeur 3,3 Å, l'équation représente d'une façon approximative l'isotherme de la trilaurine et de la trioléine, si l'on donne respectivement à m les valeurs 2,8 et 4,3 (fig. 46).

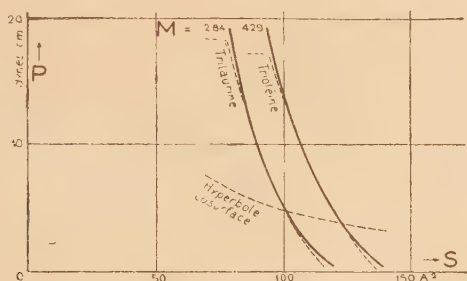


Fig. 46.

Trait plein : équation théorique rectifiée.

4. Films «mésomorphes» (liquid condensed).

La courbe de compression d'un film d'acide myristique par exemple, vers 15 ou 20° cent., met en évidence dans le domaine des hautes pressions un changement d'état très net (fig. 42). A une concentration suffisante le film «liquide» passe à l'état de film «mésomorphe» (1). La transition entre l'état liquide et l'état mésomorphe se fait par un arrondi, qui débute comme un palier.

La hauteur du palier de transformation varie rapidement avec la température (voir figure). L'état mésomorphe est atteint à des pressions d'autant plus faibles que la température est plus basse. A 24°, il n'y a plus de film liquide : la courbe des hautes pressions dès sa partie inférieure représente un état mésomorphe.

L'équation d'état établie ci-dessus ne convient pas pour représenter l'état mésomorphe.

Toutefois rappelons-nous tout d'abord que le premier terme de l'équation d'état a été établi à partir de l'idée d'une certaine souplesse dans les arrangements moléculaires, et que l'on s'est abstenu de formuler une hypothèse de structure au cours du calcul qui nous a conduits au coefficient 8,35. Or l'hypothèse d'un réseau régulier hexagonal parfait, plus vraisemblable dans le cas du film mésomorphe, nous conduit

(1) Dénomination introduite par DERVICHIAN [19]. Elle n'implique pas d'analogie avec l'état mésomorphe des cristaux liquides.

à remplacer la valeur du champ du film — $11,1 \frac{m}{l^3}$ par la valeur — $9 \frac{m}{l^3}$, et le coefficient du premier terme 8,35 par le coefficient 6,85 (les distances entre molécules sont plus grandes pour une même densité superficielle).

L'équation ainsi modifiée est représentée par une courbe nettement décalée vers la gauche, mais son allure très arrondie ne rappelle pas encore la raideur de la courbe de l'état mésomorphe.

Mais envisageons maintenant l'hypothèse suivant laquelle les molécules perdent les composantes horizontales de leur énergie cinétique de translation en passant à l'état mésomorphe : ce qui nous conduit à supprimer le troisième terme de l'équation d'état.

Cette équation devient alors :

$$p = \frac{68500 m^2}{l^3} - \frac{B m}{l^3} \cdot (\text{avec } m = 1,76).$$

Reportons-nous au réseau d'isothermes d'ADAM, et essayons cette relation sur l'isotherme 2°4, qui représente un film «mésomorphe». Il convient de donner au facteur B la valeur correspondant à la température 2°4, soit 4830. Dans ces conditions, l'équation est représentée par une courbe légèrement décalée sur l'isotherme expérimental 2°4, mais *qui en reproduit parfaitement l'aspect*. On obtiendrait une identification tout à fait correcte en donnant au moment m la valeur 1,88 debye (au lieu de 1,76). C'est ainsi qu'ont été calculés les points en coïncidence avec la courbe 2°4 de la figure 42.

La perfection de la concordance nous incite à ne pas rejeter l'hypothèse un peu paradoxale d'un évanouissement de l'énergie cinétique de translation horizontale.

5. Organisation du film par le support.

Diverses constatations expérimentales (viscosité de la couche supérieure de l'eau, faiblesse du mouvement brownien superficiel) conduisent à l'idée que la couche superficielle de l'eau pure est peut-être assimilable, jusqu'à un certain point, à une sorte de cristal. On peut supposer que les molécules superficielles de l'eau sont rangées en un réseau hexagonal présentant une régularité d'assez longue portée (ceci n'excluant pas une certaine souplesse et la possibilité de glissements de molécules).

J'ai supposé jusqu'à présent que les molécules du film se déplaçaient librement sur l'eau sous-jacente. Mais il est probable que chaque molécule du film (s'il s'agit de molécule à groupe simple) est fixée à une molécule d'eau. Il y a des possibilités de glissement d'une molécule superficielle d'eau par rapport à ses voisines; mais, du fait de l'organisation superficielle semi-cristalline, il n'y aura à un instant donné qu'un nombre limité de positions *stables* possibles pour les molécules du film.

D'autre part, on a vu que la structure la plus stable du film, abstraction faite du support, était celle d'un réseau hexagonal.

Dans ces conditions, on conçoit qu'au cours d'une compression il y ait, en quelque sorte, des «interférences» entre les conditions de stabilité dues au film lui-même et les conditions de stabilité dues au support, et que l'on passe par des états particulièrement *stables*, correspondant à telle ou telle distribution régulière des molécules du film sur le canevas des molécules d'eau sous-jacentes; la courbe de compression pourrait alors être marquée par des discontinuités plus ou moins nettes au passage de ces états.

DERVICHIAN et JOLY [28] ont étudié d'une façon très approfondie les « transformations d'ordre supérieur » de différents films, et ont mis en évidence un certain nombre de discontinuités de seconde espèce, insensibles ou à peine sensibles sur la courbe de compression mais décelables sur la courbe dérivée (courbe de compressibilité) ou sur les courbes de viscosité et d'effet électrique. Notons qu'ils observent ce genre de discontinuités à des points d'aires moléculaires bien déterminées, les mêmes pour des films différents; aussi m'a-t-il paru tout indiqué d'attribuer au moins certaines de ces discontinuités non pas aux films, mais *au support*.

On peut envisager des arrangements réguliers des molécules du film à la surface de l'eau, tels qu'une molécule du film corresponde exactement à 2, 3, 4, 6, 9, 12, 16, etc., molécules superficielles de l'eau (fig. 47); ce qui conduit pour le film à des

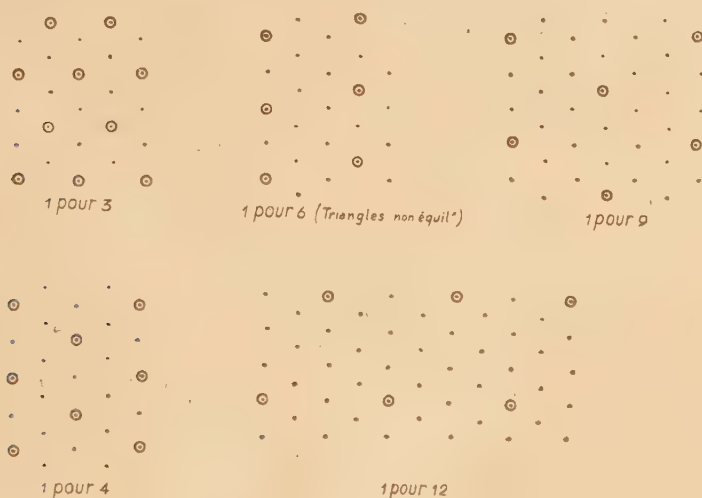


Fig. 47.

aires moléculaires ayant pour valeurs 2, 3, 4, etc., fois celle d'une molécule d'eau en surface; soit, en prenant pour cette dernière la valeur $9,75 \text{ \AA}^2$ (1), aux aires suivantes :

19,5, 29,25, 39, 58,5, 88, 117, 156... $\text{\AA}^2$.

Voici, d'après DERVICHIAN et JOLY, les aires correspondant à quelques discontinuité de seconde espèce :

19,5, 39 à 40, 58, 115 à 117, 156 $\text{\AA}^2$.

On remarquera l'analogie frappante de certains de ces nombres avec les précédents. Toutefois les aires 29,25 et 88 $\text{\AA}^2$ ne trouvent pas de correspondance dans les discontinuités de seconde espèce.

Mais rappelons l'une des hypothèses faites au cours de notre recherche d'une équation d'état, relative au « gaufrage » de la surface de l'eau : dans cette hypothèse une molécule superficielle sur deux serait enfoncée d'une demi-hauteur moléculaire. Si les molécules des corps gras ne peuvent se fixer qu'à une seule sorte de molécules superficielles de l'eau, positives ou négatives, il convient de supprimer parmi les

(1) Valeur égale à la puissance $2/3$ du volume occupé par la molécule à l'état liquide.

arrangements ci-dessus les arrangements impairs incompatibles avec cette condition, soit les arrangements 3 et 9. Il ne reste plus que les arrangements correspondant aux aires suivantes :

$$19,5, 39, 58,5, 117, 156 A^2,$$

qui cette fois trouvent tous leur correspondance parmi les aires des discontinuités de seconde espèce signalées par DERVICHIAN et JOLY (1).

Les discontinuités imposées au film par son support sont vraisemblablement minimales tant que la densité superficielle du film est nettement plus faible que celle des molécules d'eau sous-jacentes ; il n'en résultera, au passage des états de plus grande stabilité, que d'infimes écarts à la loi régulière. Mais il n'en sera plus ainsi, lorsque la densité superficielle des molécules ou des groupes distincts fixés chacun à une molécule d'eau deviendra de l'ordre de grandeur de la densité superficielle des molécules d'eau elles-mêmes. Nous verrons ultérieurement l'importance qui paraît devoir être attribuée à des considérations de ce genre dans l'interprétation des particularités des films protéiques.

6. Interprétation du « potentiel de surface ».

Étude du phénomène sur les films très dilués.

Rappelons en quoi consiste l'effet que l'on appelle (assez incorrectement) *potentiel de surface* : le potentiel d'un point pris immédiatement au-dessus de la surface libre d'un liquide, mesuré par rapport à celui d'un point pris au sein de ce liquide, se trouve modifié par la présence d'une couche monomoléculaire superficielle.

GUYOT [57] a étudié les variations de cette modification de potentiel en fonction de la concentration superficielle du film ; il mesurait le potentiel de la surface de l'eau au moyen d'une électrode capable d'ioniser l'air grâce à une substance radioactive. La figure 48 reproduit l'une des courbes qu'il a obtenues (trilaurine). D'autres auteurs ont par la suite approfondi cette étude (2).

GUYOT a interprété ses résultats en considérant la nappe de dipôles du film comme une couche double électrisée, de moment M , et en appliquant à cette couche double la formule $E = 4 \pi M$ (3). Si m est le moment électrique vertical d'une molécule du film, $\delta = 1/l^2$ la densité superficielle, la différence de potentiel entre les deux faces de la couche double sera $E = 4 \pi m \delta$ ou $4 \pi m/l^2$. Si l'on mesure le moment de la molécule en debyes (10^{-18} c.g.s.), les longueurs en angströms et les différences de potentiel en volts, la formule devient :

$$E_{\text{volts}} = \frac{300 \times 10^{-2} \times 4 \pi m}{l^2} = \frac{12 \pi m}{l^2}.$$

(1) DERVICHIAN et JOLY attribuent ces discontinuités à des effets liés aux chaînes des molécules du film. Le fait que la discontinuité 58,5 (observée sur des films de triglycérides) correspond à une surface triple de la discontinuité 19,5 (observée sur des films d'acide) serait dû à ce que le nombre de chaînes d'acide par unité de surface serait le même dans les deux cas. Mais ces considérations n'expliquent pas toutes les coïncidences numériques signalées.

(2) FRUMKIN, ADAM et HARDING, SCHULMAN et RIDEAL, DERVICHIAN [42, 2, 81, 18], etc..

(3) Cette manière de procéder se justifie, lorsqu'on a affaire à une nappe de dipôles distincts, par la considération classique de l'angle solide qui s'appuie sur le cercle ayant pour aire le moment de chaque dipôle.

On peut essayer, comme l'a fait GUYOT, de calculer le moment de la molécule à partir des valeurs de E lues sur les courbes d'effet électrique en appliquant la formule $m = E l^2 / 12 \pi$: on trouve des nombres trop faibles. Voici (d'après DERVICHIAN) les valeurs de m ainsi obtenues pour plusieurs films, à diverses concentrations :

Acide myristique sur N/500 HCl.....	0,19 à 0,22 debyes.
Acide oléique sur H ₂ O.....	0,093 à 0,13 —
Trilaurine.....	1,05 à 1,15 —

Alors que les valeurs de m trouvées pour les triglycérides sont presque de l'ordre de grandeur de celles données par d'autres méthodes (2 ou 3 fois trop faibles toutefois), les valeurs trouvées pour les acides gras (0,1 à 0,2) sont 8 à 20 fois

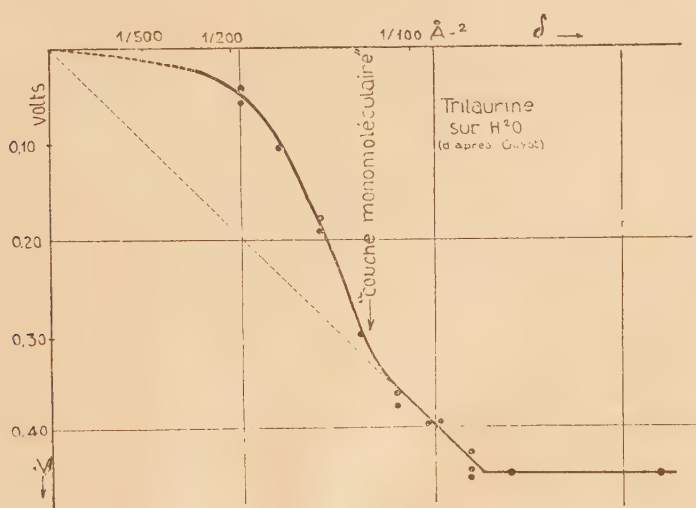


Fig. 48.

plus faibles que les valeurs voisines de 1,7 données par l'étude de la constante diélectrique. GUYOT explique cette particularité en introduisant l'idée d'une polymérisation de la molécule superficielle, hypothèse que rien n'est venu justifier.

J'ai essayé d'améliorer l'interprétation de l'effet GUYOT, à l'aide de la théorie des couches monomoléculaires superficielles exposée ci-dessus. J'ai tenu compte non seulement du moment de la couche double constituée par le film, m/l^2 , mais aussi des variations de moment de la couche double constituée par les molécules superficielles de l'eau sous-jacente (1).

On a vu plus haut (p. 52) que la modification du moment vertical d'équilibre d'une molécule superficielle de l'eau sous l'effet d'un champ extérieur vertical H était égale à $\Delta\mu = H/2 k_2$.

(1) Probablement faudrait-il aussi tenir compte, comme le pensent SCHULMAN et RIDEAL [81] de l'effet des ions du support. En première approximation, je me suis abstenu d'envisager cet effet, et me suis reporté à des mesures faites sur l'eau distillée, en admettant que l'effet était alors négligeable.

Le champ d'un film agissant sur une molécule superficielle *quelconque* de l'eau peut être décomposé en deux termes : 1° champ provenant de la molécule du film la plus proche de la molécule d'eau envisagée; 2° champ provenant de toutes les autres molécules du film.

Comme les modifications du moment d'équilibre de la molécule superficielle de l'eau sont proportionnelles à l'intensité du champ extérieur, on peut également décomposer ces modifications de moment en deux termes correspondant à chacun des deux champs.

1° L'état électrique créé par chaque molécule du film sur les molécules d'eau environnantes peut être considéré comme lié aux propriétés de la molécule du film. Le moment m que nous introduirons dans le calcul sera en réalité la somme du moment de la molécule du film et des modifications apportées aux moments des molécules d'eau environnantes par le champ de la molécule du film *la plus proche*.

2° Le champ auquel est soumise une molécule superficielle quelconque de l'eau du fait de toutes les molécules du film sauf de la plus proche est approximativement égal au champ auquel est soumise une molécule du film du fait des autres molécules du film : la valeur de ce champ (II, p. 46) est voisine de $-11 m/l^3$. Il en résulte pour chaque molécule superficielle d'eau soumise à ce champ une modification de moment vertical égale à :

$$-\frac{1}{2k_2} \times \frac{11m}{l^3};$$

la modification de moment par centimètre carré sera :

$$M = \frac{-11m}{2k_2 l^3 \lambda^2},$$

$$M = \frac{-5,5m}{k_2 \lambda^2 l^3} = K \frac{m}{l^3},$$

si l'on appelle K le facteur

$$\frac{5,5}{k_2 \lambda^2}. \quad (1)$$

Au total, la variation de moment par centimètre carré due à la présence du film s'écrira :

$$M = \frac{m}{l^3} - \frac{Km}{l^3}.$$

Et l'effet électrique deviendra :

$$E_{\text{volts}} = 12\pi \left(\frac{m}{l^3} - \frac{Km}{l^3} \right),$$

ou

$$E_{\text{volts}} = 12\pi m \left(\frac{1}{l^3} - \frac{K}{l^3} \right).$$

(1) L'hypothèse d'une immobilité complète des assises moléculaires autres que la supérieure n'est qu'une approximation simplificative; en fait, les faibles variations d'orientation de leurs molécules doivent se transmettre assez profondément le long des chapelets. Dans l'hypothèse d'une alternance de chapelets positifs et négatifs, la somme des variations d'énergie des molécules profondes est nulle en moyenne; mais les variations des moments électriques verticaux sont toutes de même signe et s'ajoutent pour concourir à l'effet électrique total. Aussi le calcul ci-dessus peut-il conduire à une valeur de K trop faible.

La figure 49 représente une courbe théorique (en vue d'une identification dont il sera question plus loin, on a fait dans l'équation ci-dessus $m = 2,8$ et $K = 14,5$). On voit que l'effet électrique théorique, *positif* pour les concentrations superficielles très faibles, s'annule ensuite et devient *négatif* pour les grandes concentrations.

Si l'interprétation proposée était exacte, une étude expérimentale plus précise devait donc mettre en évidence un *changement de signe* du phénomène aux très grandes dilutions superficielles. Même si le phénomène était perturbé d'une façon ou d'une autre (entre A et B) dans le domaine correspondant au palier de

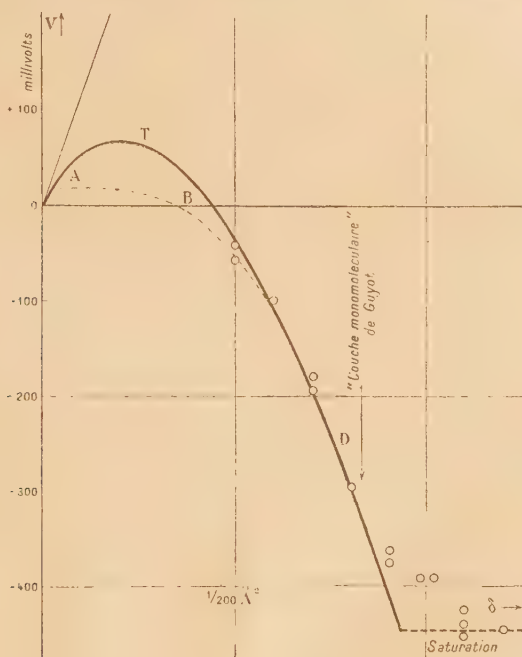


Fig. 49.

○ points expérimentaux de Guyot (trilaurine).

La courbe en trait plein représente l'équation :

$$V = 38.2,8 \left(\frac{1}{l^2} - \frac{14,5}{l^3} \right)$$

vaporisation, il devait être possible d'observer l'effet positif le long de l'arc OA correspondant au *film gazeux*. (Cette partie de la courbe, correspondant à des dilutions considérables, avait dû nécessairement échapper aux premières investigations). La tangente à l'arc OA, au point O de concentration nulle, devait en outre pouvoir servir à calculer l'ordre de grandeur du moment vertical de la molécule du film. La portion de la courbe expérimentale correspondant à de plus grandes concentrations ne pouvait, telle quelle, servir à ce calcul comme Guyot l'avait conduit : en effet le *phénomène secondaire* (effet dû à l'eau sous-jacente) y devenait prépondérant au point de *changer le signe du phénomène total* (1).

(1) Un tel changement de signe avait été déjà signalé par divers auteurs, même par Guyot, pour des acides gras étalés sur des supports *très alcalins*, à des concentrations superficielles assez grandes; l'importance théorique de cette particularité semble avoir été négligée jusqu'à présent.

En vue de rechercher l'existence de ce changement de signe, j'ai monté (vers 1932) un appareil dans lequel un potentiomètre en série avec une électrode ionisante

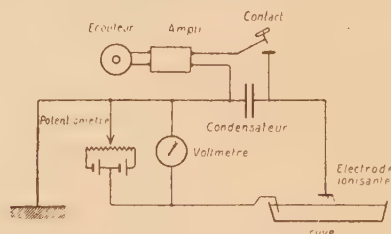


Fig. 50.

au polonium chargeait un petit condensateur, que l'on déchargeait ensuite (après amplification) dans un écouteur téléphonique. Le silence de l'écouteur au moment de la décharge indiquait l'exactitude de l'opposition. J'ai pu grâce à ce dispositif observer le changement de signe prévu et même calculer grossièrement l'ordre de grandeur du moment de la molécule d'acide myristique (travail non publié).

Ayant dû sur ces entrefaites abandonner toute recherche scientifique pendant plusieurs années, je n'ai pu examiner à nouveau cette question qu'en 1938.

Dans l'intervalle, DERVICHIAN avait à l'aide de son appareil enregistreur étudié parallèlement les courbes de pression et les courbes d'effet électrique d'un grand nombre de films superficiels. Il avait signalé que sur l'eau distillée l'acide oléique dans la région de vaporisation donnait des valeurs positives de l'effet électrique, de l'ordre de $+0,06$.

En 1938, DERVICHIAN a bien voulu faire avec moi quelques mesures électriques sur des films gazeux. Nous avons étudié en particulier l'acide myristique sur l'eau distillée du laboratoire (pH 5,5 environ). Les films gazeux d'acide myristique étaient obtenus par la méthode du canal gradué. Ces quelques mesures sont peu précises : nous avons pu néanmoins suivre *grosso modo* la marche du phénomène pour diverses concentrations du film gazeux. La figure 51 représente quelques valeurs de l'effet électrique, en fonction des concentrations superficielles.

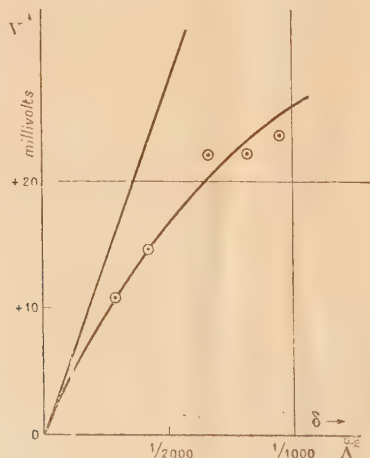


Fig. 51.

CALCUL DU MOMENT ÉLECTRIQUE DE LA MOLÉCULE DU FILM.

La pente de la tangente à cette courbe à son origine (concentrations nulles, permet de calculer le moment m . Malgré l'imprécision des mesures, la valeur trouvée) d'environ 1,4 debye, est bien cette fois de l'ordre de grandeur de la valeur attendue (1,7 debye).

Le rapprochement de l'équation théorique avec les résultats expérimentaux de la figure 49 permet de déterminer grossièrement la valeur du facteur K , que l'on trouve approximativement égal à 17.

Dans ce domaine de concentration, l'effet du pH du support paraît considérable. Sur support acide (N/100 HCl), le domaine de l'effet positif est réduit à tel point que cet effet devient à peu près impossible à observer.

EFFET ÉLECTRIQUE DANS LE DOMAINE DE LA VAPORISATION.

Les courbes de GUYOT paraissent indiquer qu'il n'y a pas de discontinuité de l'effet électrique au point de DEVAUX. Au contraire, au voisinage du point de condensation, il semblerait d'après les quelques mesures que j'ai faites avec DERVICHIAN qu'un début de palier d'effet électrique corresponde au début du palier de vaporisation.

Au reste, ces considérations supposent l'équilibre établi entre la phase diluée et la phase condensée; et l'on sait combien cet équilibre est difficile à atteindre; les conclusions de divers auteurs sont divergentes au point que certains d'entre eux nient la possibilité d'obtenir des mesures électriques reproductibles, en aucun point du domaine de la vaporisation (1).

ESSAI D'IDENTIFICATION DE LA COURBE THÉORIQUE AVEC UNE COURBE DE GUYOT.

Sur la courbe théorique tracée pour $m = 2,8$, $K = 14,5$ (fig. 49), j'ai tracé en pointillé, d'une façon d'ailleurs tout à fait arbitraire, un arc de courbe ABD commençant comme un palier correspondant au début du palier de vaporisation, et se raccordant ensuite avec la branche descendante de la courbe théorique. Cet arc de courbe correspond au domaine où l'on manque de données expérimentales certaines.

La courbe théorique n'est pas trop éloignée des points expérimentaux de la courbe de GUYOT relative à la trilaürine. On notera que les meilleures concordances ont lieu pour des points qui appartiennent au domaine de vaporisation.

La valeur du moment électrique vertical de la molécule de trilaürine, déduite de cette identification, savoir 2,8 debyes, est voisine de la valeur attendue (voir p. 329). Quant au facteur K , trouvé égal à 14,5, il est bien de l'ordre de grandeur du facteur (17) calculé plus haut assez grossièrement à partir de la courbe d'effet électrique du film gazeux d'acide myristique.

En conclusion, l'étude de l'effet électrique des films extrêmement dilués permet probablement l'observation du phénomène *pur*. De telles mesures sont délicates : il serait souhaitable qu'elles fussent reprises avec soin. Les valeurs des moments

(1) GUYOT utilisait une électrode ionisante de très grande surface; c'est peut-être la raison qui l'a mis à l'abri des fluctuations signalées par les chercheurs qui lui ont succédé.

qu'on pourrait en déduire permettraient de contrôler la constance de ces moments aux grandes dilutions (ou au contraire d'en vérifier l'annulation, cas probable des triglycérides légers). Le signe du phénomène renseignerait sur le sens réel de l'orientation des dipôles de la couche (1) (2).

*
* *

Conclusions à l'étude théorique des couches monomoléculaires.

Les considérations qui ont été exposées dans le chapitre III conduisent, *sans faire appel à d'autres forces que celles qui peuvent exister entre des dipôles macroscopiques*, à une équation d'état des films fluides réguliers qui rend bien compte du phénomène dans un domaine extrêmement étendu de concentrations superficielles.

Même si les bases théoriques qui ont servi à cette étude étaient erronées, la forme même de la relation obtenue, forme contrôlée par l'expérience, montrerait que des forces où les distances moléculaires figureraient avec des exposants négatifs élevés ne jouent aucun rôle dans les interactions entre molécules des films fluides du type de ceux qu'on a étudiés.

Le film dit « liquide » (type acide oléique), film en réalité très facile à comprimer, ne ressemble en rien à un liquide à trois dimensions. Il faut se garder de faire passer dans les raisonnements l'analogie suggérée par une certaine symétrie de propriétés, analogie fortifiée par le choix regrettable du nom de film liquide.

Notons que le point de vaporisation ou point de DEVAUX (qui se confond sensiblement avec le premier point de la courbe théorique où la pression s'annule) n'apparaît ici que comme un point physique propre à l'état superficiel, nullement caractéristique de telle ou telle « dimension » de la molécule. Ou bien alors, si l'on définit les dimensions moléculaires, comme on a l'habitude de le faire, par les dimensions de l'espace qu'elles habitent, *les causes de la dimension moléculaire*, pourrait-on dire, ne sont pas les mêmes en volume et en surface, et la divergence entre ces deux sortes de « dimensions » ne doit en rien nous étonner.

Toutefois ce qu'on vient de dire ne semble s'appliquer qu'aux films fluides (ou plus exactement à une catégorie assez générale de films fluides qu'on pourrait appeler les films fluides réguliers). Les films solides sont peut-être réellement des tranches de cristal : en effet les dimensions des molécules calculées à partir des aires moléculaires dans les films solides paraissent identiques aux dimensions calculées par d'autres procédés.

Parmi les films fluides, il en est (comme les films de cholestérol) qui sont extrêmement peu compressibles, et dont les lois sont absolument différentes de celles qui ont été énoncées. Il se peut que leurs molécules — assez encombrantes — viennent en contact avant le point où l'équation d'état conduirait à une pression positive notable.

Enfin les films de protéines — qui seront étudiés au chapitre suivant — jouissent de propriétés tout à fait particulières.

(1) Dans le cas des acides gras, le signe du phénomène électrique observé sur des films condensés conduirait, si l'on s'en tient aux apparences, à supposer que les dipôles du film ont leur pôle positif tourné vers le haut (ADAM et HARDING [21]). L'étude du film dilué conduirait à envisager une orientation inverse.

(2) Des mesures récentes plus précises confirment les conclusions ci-dessus et conduisent, pour le moment électrique de la molécule d'acide myristique, à une valeur voisine de 1,8 debye. Cf. J. GUASTALLA, C. R. Ac. Sc., 224 (1947), p. 1498 (note ajoutée en 1947).

CHAPITRE V.

COUCHES MONOMOLÉCULAIRES PROTÉIQUES.

Les molécules des protéines peuvent être considérées comme des enchaînements d'amino-acides : on admet qu'un groupe acide de l'un est combiné avec un groupe amine du suivant (avec élimination de H_2O) et ainsi de suite, pour constituer la *chaîne peptidique* caractéristique de ces corps (1).

Du fait des amino-acides non engagés dans la chaîne peptidique, les protéines sont des corps amphotères. La molécule en solution est ionisée et se déplace dans un champ électrique, dans un sens ou dans l'autre suivant que le pH de la solution est inférieur ou supérieur au *pH isoélectrique* (pHi) de la protéine envisagée. Au point isoélectrique, le déplacement par électrophorèse est nul.

Les masses moléculaires des protéines sont considérables (ovalbumine 40.000; sérumglobuline 150.000; certains hémocyanines, plusieurs millions). On les détermine par voie chimique, par mesure de pression osmotique ou par ultracentrifugation. Dans la méthode d'ultracentrifugation (SVEDBERG [82]), on utilise soit la vitesse de sédimentation, soit la répartition des molécules à l'équilibre.

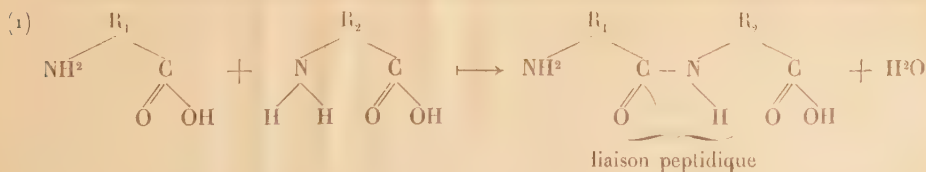
Beaucoup de protéines sont solubles dans l'eau. Néanmoins un grand nombre d'entre elles (même parmi les hydrosolubles) peuvent être étalées à la surface de l'eau sous forme de couches monomoléculaires remarquablement stables. Le film est incapable de se remettre en solution.

L'hypothèse de DERVICHIAN, sur la structure de la molécule protéique, hypothèse que j'examinerai à la fin de ce chapitre, rend compte de l'insolubilité des films protéiques.

Formation des films protéiques.

L'étalement des protéines en couches monomoléculaires est toujours une opération délicate, surtout si l'on se propose d'obtenir des films de masse connue. On peut utiliser soit l'extension spontanée de parcelles de protéine desséchée, soit l'adsorption à partir de gouttelettes de solution protéique. Dans un cas comme dans l'autre, il est indispensable que le film dispose au moment de sa formation d'une surface suffisante pour se détendre librement. Le défaut de cette condition entraîne pour le film formé des propriétés particulières, dont la principale est *l'instabilité dans le temps*.

Films A et films B. — En 1938, Maurice JOLY et moi-même avons étudié parallèlement des films protéiques étalés systématiquement dans de mauvaises conditions expérimentales. Nous formions les films aux dépens de parcelles solides mises au



contact de la surface liquide. Si, faute d'une aire suffisante pour permettre la détente correcte du film en formation, la pression dépasse 0,1 ou 0,2 dynes/cm au cours du processus d'étalement, les films obtenus sont doués des propriétés particulières que j'ai signalées. JOLY et moi avons appelé *films B* les films formés à haute pression, *films A* les films correctement formés au-dessous de 0,1 ou 0,2 dyne/cm [62, 54].

Tout d'abord, comme on l'a dit, les films B sont instables dans le temps. A surface constante leur pression superficielle monte spontanément pendant plusieurs heures. La figure 52 (courbe B) représente en fonction du temps la pression exercée par une couche de serum-albumine de bœuf, étalée sur N/100 HCl à partir d'une parcelle laissée au contact du liquide jusqu'à ce que la pression superficielle atteigne 2 dynes/cm (on prend comme origine des temps l'instant où l'on retire la parcelle). Si au contraire on forme le film par une série d'atouchements très brefs, en cessant

tout nouvel apport de matière lorsque la pression du film formé approche de 0,2 dyne/cm, le film comprimé aussitôt après à 2 dynes/cm se maintient ensuite à cette pression avec une stabilité parfaite (fig. 52, courbe A).

Seuls les films A se prêtent à une étude quantitative correcte, et donnent des résultats reproductibles. Les films B donnent des courbes de forme variable; leurs compressions et détentes sont irréversibles, même après stabilisation apparente par vieillissement.

La viscosité superficielle des films B, comme JOLY l'a montré, est 300 à 1.000 fois plus grande que la viscosité superficielle des films A [62].

En ce qui concerne la concentration superficielle correspondant à une pression donnée, en milligrammes par mètre carré (mesurée comme on le verra par pesée directe de la parcelle de protéine avant son étalement), les valeurs trouvées pour les films B sont extrêmement irrégulières mais toujours très supérieures (jusqu'à 10 fois) à celles trouvées pour les films A.

DERVICHIAN a signalé également des différences entre les propriétés électriques de ces deux sortes de films, et a étudié certaines particularités propres aux films B [20, 21].

Tous les intermédiaires peuvent exister entre les films A purs et les films B de haute concentration.

Il est probable que les films B sont polymoléculaires, et que leurs molécules sont enchevêtrées. J'explique leur formation en supposant qu'une partie au moins de la protéine déposée se met en solution un court instant avant de s'adsorber; si les molécules qui remontent en surface ne trouvent pas de place entre les molécules superficielles déjà trop serrées, elles se fixent à ces dernières par en-dessous en les soudant les unes aux autres (viscosité anormale), puis se dégagent de temps à autre pour s'adsorber au hasard des places que les fluctuations rendent disponibles en surface (dilatation). D'où nécessité pour obtenir le film A d'arrêter l'étalement de la protéine à un stade où les molécules du film sont encore assez largement espacées. On se rendra compte par la suite que la pression limite de formation du film A correspond sensiblement à la plus grande pression superficielle sous laquelle le film est encore à l'état gazeux (voir p. 84).

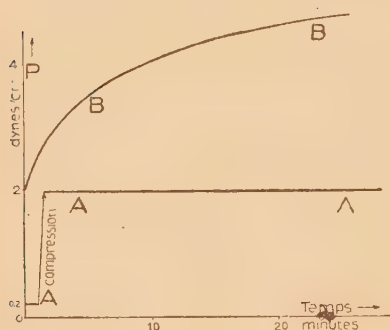


Fig. 52.

En réalité les valeurs de pression limite indiquées en 1939, pression au-dessous de laquelle l'ovalbumine et la serumalbumine s'étalent correctement à partir d'une parcelle solide, peuvent être encore trop élevées si l'on s'adresse à un autre mode d'étalement. Dans un travail plus récent, portant principalement sur la protéine de BENCE-JONES, et où les films étaient étalés au moyen de solutions titrées, je n'ai conservé comme résultats quantitatifs que les résultats relatifs à des films étalés à des pressions inférieures à 0,01 dyne/cm. Dans ces conditions, le film, pour être ensuite amené dans le domaine des « moyennes pressions », doit être comprimé au cinquième ou au dixième de sa surface initiale. Il est indispensable de disposer d'un manomètre dont la chambre de compression ait un « espace nuisible » aussi petit que possible.

1° FORMATION DES FILMS PROTÉIQUES PAR EXTENSION SPONTANÉE.

Il suffit souvent de toucher la surface de l'eau avec une parcelle de protéine desséchée pour que l'extension spontanée se produise. Toutefois :

1° L'extension spontanée est très lente sur l'eau distillée, pour certaines protéines comme l'ovalbumine, qui s'étendent facilement sur l'eau légèrement acidulée ;

2° Les protéines essentiellement insolubles, ou rendues insolubles par suite d'une transformation (kératines, albumine coagulée) ne s'étalent pas ;

3° Certaines protéines comme les globulines ne s'étalent pas spontanément à partir de parcelles solides, mais peuvent être étalées en films par d'autres méthodes (DERVICHIAN) [23].

Si la protéine étudiée s'étale convenablement, on peut, pour former des films de *masse connue*, déposer sur l'eau jusqu'à leur disparition de minuscules parcelles de cette protéine préalablement pesées.

A cet effet, HUGHES et RIDEAL [59], qui employaient un manomètre superficiel du type courant, se servaient d'une microbalance spéciale. Cette microbalance était constituée par un mince fil de quartz horizontal, qui ployait sous le poids de la parcelle à peser, et dont la flexion était mesurée au moyen d'un microscope. La sensibilité du dispositif ne dépassait guère le millième de milligramme. La quantité maximum de protéine à peser pour être ensuite étalée sur l'eau de leur manomètre (surface utile 300 centimètres carrés environ) n'aurait pas dû dépasser le centième de milligramme.

Disposant d'une microbalance ordinaire sensible au millième de milligramme, j'ai tenté d'améliorer la précision de mesures de ce genre tout en assurant les conditions d'étalement des films A, en augmentant la surface du manomètre superficiel, et de ce fait la limite supérieure de la masse des parcelles à peser avant étalement. J'ai construit à cet effet un « manomètre géant » (du type manomètre à suspension pendulaire ; schéma fig. 8). La cuve utilisée était une cuve photographique d'émail de 55×65 cm. La surface de la chambre d'expérience atteignait 3.000 centimètres carrés. Les masses des parcelles à peser pouvant approcher le dixième de milligramme, il était pratiquement possible de les déterminer (sur la microbalance) à deux ou trois centièmes près.

L'appareil « géant », étant d'un maniement incommode, ne servait qu'à *étalonner* un film donné, c'est-à-dire à déterminer, pour une protéine donnée dans des conditions données, quelle était la concentration superficielle du film correspondant à une pression superficielle d'une dyne/cm par exemple. Ce renseignement étant

obtenu, l'étude quantitative complète du même film dans les mêmes conditions pouvait être faite commodément à l'aide d'appareils plus maniables.

Un autre procédé (qui a l'inconvénient de nécessiter une longue préparation) consiste à faire évaporer au dessiccateur une ou plusieurs gouttes d'une solution titrée de la protéine à étudier (solution aqueuse ou alcoolique), déposées sur une lamelle de platine préalablement flambée, puis à plonger la lamelle verticalement dans l'eau du manomètre avec une extrême lenteur de façon à étaler en film toute la protéine séchée sur la lame.

2° FORMATION DES FILMS PROTÉIQUES À L'AIDE DE SOLUTIONS TITRÉES.

Les protéines ne sont pas solubles dans les solvants habituels des corps gras, comme le benzène ou le toluène, qui ne sont pas miscibles à l'eau. Les solutions protéiques sont des solutions aqueuses, ou des solutions alcooliques miscibles à l'eau. Si l'on dépose à la surface de l'eau d'une cuve une gouttelette de solution aqueuse de protéine, aussi délicatement qu'on puisse le faire, la gouttelette se mélangera au support et entraînera en profondeur une bonne partie de la protéine dissoute. Une attente de plusieurs heures permettra peut-être la récupération en surface d'une partie de la protéine disparue, mais amènera aussi, inévitablement, la montée d'impuretés superficielles non négligeables. Pratiquement cette méthode donne quelques résultats sur supports très acides ou très alcalins (1), mais son emploi ne saurait être généralisé. GORTER et ses collaborateurs lui sont probablement redevables des variations énormes de concentration superficielle qu'ils ont trouvées pour les films de diverses protéines en fonction des pH du support [43, 44, 45].

Pourtant les solutions de gliadine donnent de bons résultats, même sur support neutre. La raison en est, comme le remarque DERVICHIAN, que la gliadine, insoluble dans l'eau pure, est mise en solution dans un mélange d'eau et d'alcool éthylique; la goutte de solution, dont la tension capillaire est inférieure à celle de l'eau, s'étend rapidement en surface et se lamine au moment où elle entre en contact avec l'eau du manomètre, facilitant ainsi l'adsorption de la protéine. DERVICHIAN a tiré de cette observation un important perfectionnement à la méthode de la solution titrée protéique : il consiste à provoquer artificiellement l'extension de la goutte de solution aqueuse, en incorporant à cette dernière une petite quantité d'un corps capillairement actif (par exemple 1 p. 1.000 d'alcool amylique). Dans ces conditions la protéine s'adsorbe immédiatement [22, 23].

J'ai utilisé des solutions protéiques au dix-millième environ. J'en faisais apparaître de minuscules gouttelettes à la pointe d'une micropipette, gouttelettes que je mettais l'une après l'autre en contact avec la surface de l'eau, aussi délicatement que possible. J'ai obtenu par cette méthode des résultats quantitativement reproductibles, à condition de former des films de concentration superficielle extrêmement faible. Afin d'être certain que les films obtenus sont assez dilués pour que la protéine soit étalée correctement, il convient de vérifier par plusieurs mesures successives, faites sur des quantités croissantes de solution, la proportionnalité de l'encombrement du film à pression donnée avec la quantité de solution déposée, et de ne retenir comme mesures quantitatives que celles qui sont comprises dans le domaine

(1) Si le support est très acide ou très basique, la goutte déposée s'étale en surface, et l'on se rapproche du cas envisagé dans le paragraphe suivant.

où la proportionnalité se vérifie; ce qui peut obliger, comme je l'ai signalé plus haut, à n'utiliser que les films formés à des pressions inférieures à $0,01$ dyne/cm.

La méthode de la goutte activée est extrêmement précieuse; cependant la précision quantitative qu'elle comporte est loin d'être satisfaisante, surtout au voisinage de la neutralité du support (1); de plus elle entraîne tous les inconvénients inhérents à l'emploi d'une solution protéique (conservation difficile). J'ai pu lutter efficacement contre la putréfaction en incorporant aux solutions utilisées une petite quantité de NaF (1 p. 1.000 environ; les propriétés superficielles n'étaient pas modifiées par cette addition).

Résultats expérimentaux.

Je représenterai les isothermes des films de protéine exclusivement dans le système de coordonnées *pressions-concentrations*. Ce système, toujours très commode pour la représentation de l'état gazeux, a de plus l'avantage, en ce qui concerne les films protéiques dans toute la gamme des pressions, de mettre en évidence les changements d'allure de la courbe d'une façon particulièrement frappante.

Dans sa forme la plus générale, la courbe de compression d'un film protéique (schéma fig. 53) se compose de trois parties assez distinctes (2), qui se raccordent par des arrondis plus ou moins anguleux (il s'agit là, non de discontinuités à proprement parler comme le point de DEVAUX de certains films de corps gras, mais plutôt de *maxima de courbure* analogues à des sommets d'hyperboles) :

1° La partie AB, qui ne présente aucun changement d'allure depuis les dilutions extrêmes (origine en A), qui met en jeu des pressions extrêmement faibles (inférieures à un dixième de dyne/cm ou même à quelques centièmes de dyne/cm), et qui correspond certainement à un état gazeux du film protéique;

2° La partie BC, qui raccorde la courbe de l'état gazeux avec la courbe des hautes pressions, et que j'appellerai *tronçon intermédiaire*; le raccordement avec la courbe gazeuse, en B (maximum de courbure généralement assez net), est suivi d'une portion plus ou moins rectiligne. Le raccordement en C avec la courbe des hautes pressions se fait par un plus large arrondi; la pression correspondant au point C (ou plus exactement à la « région » C) varie, suivant les cas et suivant le pH du support, de quelques dixièmes de dyne/cm à quelques dynes/cm;

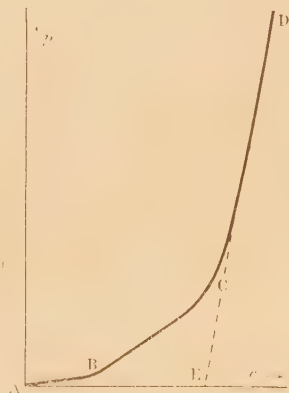


Fig. 53.

(1) Incertitude 5 à 10 p. 100.

(2) Une division analogue de la courbe de compression des films protéiques a été proposée par MITCHELL [74] qui, toutefois, ne pouvait observer la phase gazeuse faute d'un appareil assez sensible; quant à ce que j'appelle « tronçon intermédiaire », il lui attribuait une forme convexe que je n'ai jamais observée.

3° La *courbe des hautes pressions*, CD, à pente raide, à l'étude de laquelle je ne me suis pas spécialement attaché. Divers auteurs ont observé dans ce domaine des phénomènes de gélification superficielle puis une kératinisation de la matière protéique.

Si le film a été étalé dans des conditions convenables (film A), les compressions et détentes auxquelles on le soumet sont parfaitement réversibles, tant que l'on n'a pas comprimé le film au delà de son point de gélification.

Certains auteurs (1) signalent des anomalies ou des irrégularités dans le domaine de pressions qui correspond au tronçon intermédiaire. Je pense qu'il faut imputer ces anomalies et ces irrégularités à des particularités techniques (2); je n'ai jamais rien observé de tel et j'ai toujours obtenu des résultats parfaitement reproductibles.

A. COURBE DE L'ÉTAT GAZEUX (ARC AB) [54, 56].

J'ai principalement étudié dans ce domaine, en 1939, des films d'hémoglobine, d'ovalbumine et de gliadine étalés sur N/100 HCl. Le dispositif expérimental était le micromanomètre à fil tendu décrit plus haut. Les films étaient formés très soigneusement par attouchements brefs à partir de parcelles solides à l'intérieur d'une large seringue superficielle, dont le clapet même, réglé à 1/10 de dyne/cm, servait à contrôler les conditions d'étalement des films A; puis, lors de l'introduction du film dans la chambre d'expérience, le clapet était réglé à une pression d'échappement de 1 dyne/cm. Les films avaient été au préalable « étalonnés » par pesée directe de parcelles et mesure au « manomètre géant » des surfaces correspondant à la pression d'une dyne/cm (3).

Les pressions mises en jeu par les films protéiques dans le domaine gazeux sont extrêmement faibles.

La figure 54 reproduit quelques-unes des courbes obtenues. Les pressions superficielles sont mesurées en dynes/cm, les concentrations superficielles en milligrammes par mètre carré.

La loi de MARIOTTE doit évidemment pouvoir être appliquée, à la limite des dilutions, aux films gazeux des protéines comme aux autres gaz superficiels. Mais, alors que les films gazeux des corps gras sont des gaz parfaits dans un domaine plus ou moins étendu, ou sont plus compressibles que des gaz parfaits, les films gazeux des protéines sont *un peu moins* compressibles que des gaz parfaits : on remarquera que les courbes de la figure 49 sont légèrement concaves vers le haut.

J'explique cette particularité par la considération d'une *cosurface*, analogue au covolume de VAN DER WAALS.

Alors que, dans les films gazeux des acides gras par exemple, l'encombrement matériel de la molécule est négligeable par rapport à l'aire intermoléculaire, dans les films protéiques au contraire l'encombrement matériel de la molécule devient

(1) Cf. MITCHELL [74], DERVICHIAN [23].

(2) DERVICHIAN [20, 23] interprète les résultats irréguliers qu'il a obtenu sur les films protéiques dans ce domaine de pressions par un équilibre entre deux phases, équilibre si lent à s'établir qu'il empêche systématiquement l'obtention de résultats reproductibles. Toutefois, DERVICHIAN n'observe ces irrégularités que lorsqu'il utilise son appareil à lamelle plongeante. J'ai tenté plus haut (p. 288) d'expliquer ces divergences.

(3) Je tiens à remercier M^{me} FERREIRA-DENARD qui a bien voulu m'aider à effectuer ces dosages longs et délicats.

dès l'état gazeux du même ordre de grandeur que la surface libre entre les molécules (1). On se trouve ainsi amené à introduire la cosurface b , et à écrire l'équation de l'état gazeux :

$$p(S - b) = RT,$$

équation qui, comme on le verra plus loin, rend très bien compte de la forme des courbes de la figure 54.

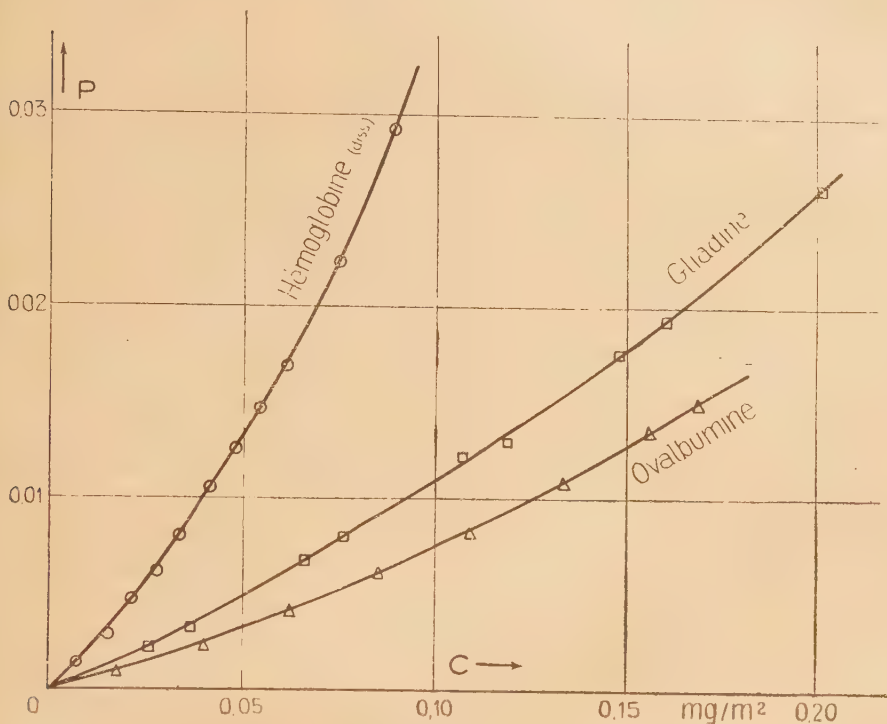


Fig. 54.

Détermination des masses moléculaires.

Ainsi que je l'ai signalé au chapitre II, il est possible, à partir des valeurs de la pression superficielle aux dilutions extrêmes, de déterminer l'ordre de grandeur de la masse moléculaire de la protéine étalée.

La loi limite $pS = RT$, valable pour une molécule-gramme, s'écrit pour 1 gramme de film : $pS = \frac{1}{M}RT$, M étant la masse moléculaire ; ou $p = \frac{C}{M}RT$, si C est la concentration superficielle (en g/cm²).

(1) D'autant que le palier de vaporisation n'existe pas, et que les molécules passent directement de l'état gazeux à un contact matériel.

D'où : $M = \frac{C}{p} RT$; ou, en remplaçant R par sa valeur, T par la température moyenne des expériences ($29,2^\circ$ abs.) et en appelant c la concentration mesurée en mg/m^2 :

$$M = 8,32 \cdot 10^7 \cdot 29,2 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{c}{p},$$

ou :

$$M = 2430 \frac{c}{p}.$$

Considérons l'une des courbes pressions-concentrations de la figure 54 : on pourrait déduire M de la pente de la tangente à l'origine. Mais une méthode plus précise consiste à calculer le rapport c/p pour un certain nombre de points de la courbe expérimentale, et à porter les valeurs de ce rapport en fonction des concentrations superficielles. Les points figuratifs s'alignent à peu près convenablement sur une *droite inclinée* (ce qui d'ailleurs est en accord avec la relation $P(S - b) = RT$ (1); la concordance justifie l'introduction de la cosurface (au moins en ce qui concerne la forme mathématique de la relation où elle figure).

L'extrapolation de cette droite aux concentrations nulles conduit à la valeur limite du rapport c/p ; cette valeur extrapolée sert à calculer la masse moléculaire (fig. 55) (2).

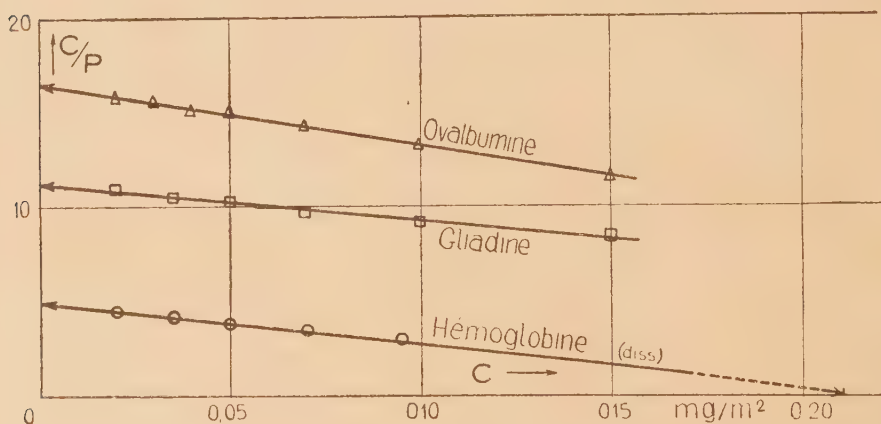


Fig. 55.

(1) En effet $P(S - b) = RT$ peut s'écrire : $P\left(\frac{1}{C} - b\right) = RT$ ou $\frac{1}{RT}(1 - bC) = \frac{C}{p}$: le rapport C/p est bien une fonction linéaire de C . Inversement une relation de forme $C/p = A C + B$, où l'on remplace C par K/S , prend la forme $P(S - b) = C^*$.

(2) Les auteurs qui ont déterminé des masses moléculaires par mesures de pression osmotique ont été amenés à des extrapolations du même genre : toutefois, ces auteurs ont l'habitude de porter, en fonction de C , le rapport p/C et non le rapport C/p . En suivant leur exemple, j'aurais perdu le bénéfice d'une courbe d'extrapolation rectiligne.

J'ai obtenu par cette méthode les valeurs suivantes de M :

Ovalbumine.....	40.000
Glutine	26.000
Hémoglobine (bœuf).....	11.000 à 12.000

Les masses moléculaires de ces trois protéines, déterminées par l'une des méthodes de SVEDBERG [82], avaient été trouvées égales à :

Ovalbumine.....	40.500
Glutine	26.000
CO-Hémoglobine (cheval).....	69.000

La bonne concordance entre les valeurs que j'ai obtenues et celles de SVEDBERG, pour les deux premiers corps, ne doit pas faire illusion sur la précision de la méthode : dans l'état actuel des choses, je ne peux pas compter avec certitude sur une précision supérieure à 10 ou 15 p. 100. Toutefois cette précision pourra être améliorée par la suite.

Pour l'hémoglobine, la valeur obtenue, environ 6 fois plus faible que celle de SVEDBERG, ne doit pas nous étonner : l'hémoglobine est fragile en milieu acide, et sur $N/100$ HCl la molécule est certainement dissociée en fragments plus petits. Quelques mesures effectuées sur support voisin de la neutralité (mesures interrompues en 1939) ont paru conduire à une valeur voisine du chiffre de SVEDBERG (1).

Notons que, dans le cas d'un mélange de molécules différentes, la méthode que je viens d'exposer ne peut donner qu'une masse moléculaire moyenne (cet inconvénient se retrouve d'ailleurs dans la méthode de la pression osmotique).

Il n'est pas certain *a priori* que les molécules superficielles des protéines soient identiques aux molécules des mêmes corps en solution. Avant de généraliser la méthode — qui aurait l'avantage de la rapidité et de l'extrême simplicité matérielle — il importe d'expérimenter encore sur un certain nombre de protéines bien connues.

Concentration de cosurface. — Extrapolons maintenant l'une des droites inclinées de la figure 55, non plus en direction de l'axe vertical (en haut à gauche de la figure), mais en bas à droite en direction de l'axe des abscisses. L'équation de la droite est

$1 - \beta c = \frac{2430}{M} \frac{c}{p}$ (β étant la cosurface mesurée en m^2/mg); l'extrapolation revient à poser $\beta c = 1$, $c = 1/\beta$; l'abscisse du point d'extrapolation doit être égale à la concentration de cosurface $c_\beta = 1/\beta$. Cette extrapolation doit permettre le calcul de l'encombrement de la molécule.

Par ailleurs le changement d'allure (point B) qui marque la fin de la courbe gazeuse et le début du tronçon intermédiaire peut être considéré comme le point où les molécules isolées deviennent assez rapprochées pour commencer à se gêner les unes les autres. Or il semble bien qu'il y ait presque identité entre la concentration c_b correspondant à ce changement d'allure (point de courbure maximum), et la concentration de cosurface c_β obtenue par extrapolation comme il a été dit plus haut.

(1) Notons que le pH superficiel d'une solution centi-normale de HCl est certainement supérieur à 2. (Note ajoutée en 1947).

Ainsi l'on a : pour l'ovalbumine, $c_B = 0,45$ et $c_\beta = 0,47$; pour l'hémoglobine (dissociée), $c_\beta = 0,19$ et $c_B = 0,21$ (fig. 56 et 57).

La concentration de cosurface, valeur remarquable à laquelle on arrive ainsi par deux voies différentes, paraît également correspondre à la concentration limite de formation de l'état A (voir plus haut), ainsi qu'à la concentration minimum à partir de laquelle il devient possible de prélever des films protéiques sur une lamelle solide.

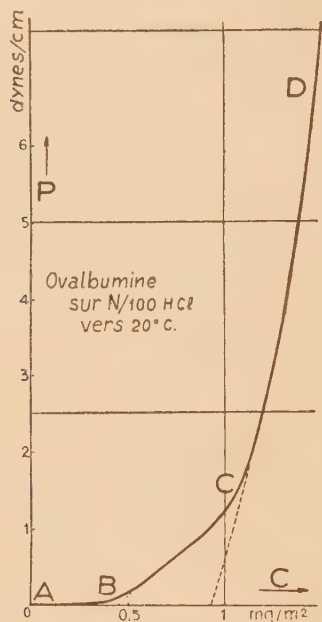


Fig. 56.

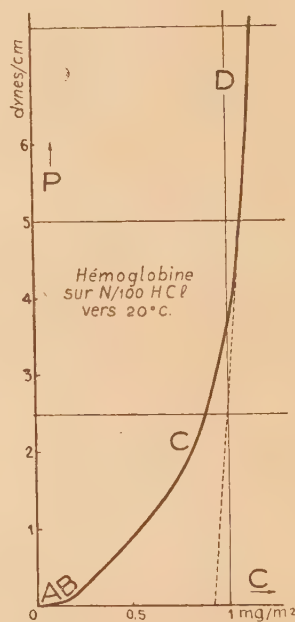


Fig. 57.

Le tableau suivant donne quelques valeurs de la concentration de cosurface :

	c_β ou c_B
Ovalbumine, serumalbumine	0,45 à 0,47 mg/m ²
Protéine de BENCE-JONES.....	0,32 à 0,36 —
Hémoglobine (dissociée).....	0,19 à 0,21 —
Gliadine.....	vers 0,55 —

Encombrement de la molécule superficielle. — On fait généralement correspondre le contact entre les molécules superficielles avec le point d'extrapolation aux pressions nulles de la courbe des hautes pressions (voir fig. 53). Je préfère calculer l'encombrement de la molécule protéique superficielle à partir de la *cosurface*.

A «trois dimensions», le covolume, moitié du volume total des sphères de protection moléculaire, est égal à 4 fois le volume total des molécules ; ici, la cosurface, moitié de l'aire totale des cercles de protection moléculaire, sera égale au *double de l'aire totale des molécules*.

Par exemple, la concentration de cosurface ayant été trouvée pour les films d'albumine d'environ 0,47 mg/m², on en déduit l'encombrement réel par unité

de masse de la molécule d'albumine libre, égal à $\frac{1}{2 \times 0,47} = 1,07$ m²/mg. Chaque molécule superficielle d'ovalbumine par exemple aurait pour surface $\frac{1,07 \times 40.000}{6,06} = 7.000$ Å², et pour diamètre 95 Å environ (en admettant qu'elle soit circulaire). On peut aussi calculer ce que certains auteurs appellent *très improprement* l'épaisseur de la couche, égale à $\frac{1}{\text{encomb}^t \times \text{dens.} \times 10^7} = (\text{en angströms}) \frac{20 c}{\text{densité}}$.

En prenant pour la densité du cristal de la protéine la valeur moyenne 1,3, on trouverait approximativement les épaisseurs suivantes :

Ovalbumine.....	7 Å
Protéine de BENGE-JONES	5 Å
Hémoglobine (dissociée).....	3 Å
Gliadine	7,5 Å

Toutefois ce calcul, où entre la densité du cristal, repose sur l'idée de l'identité des densités de la molécule superficielle et d'une tranche cristalline. Cette identité n'est pas certaine; aussi serait-il imprudent de tirer des conclusions trop précises des « épaisseurs » ainsi calculées.

Néanmoins je crois utile de proposer ce moyen d'atteindre à un ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche protéique, afin de remplacer le calcul basé sur l'extrapolation de la couche des hautes pressions, lequel repose comme nous le verrons sur des données incomparablement plus fragiles.

B. TRONÇON INTERMÉDIAIRE (ARC BC).

Le tronçon intermédiaire a pour propriété caractéristique les variations de son inclinaison sous l'influence de divers facteurs, et particulièrement du pH du support.

J'ai tenté en 1941-1942 l'étude systématique de cette propriété. La technique d'étalement des films était celle de la goutte de solution activée de DERVICHIAN.

Si l'on examine une série de courbes de compression établies pour une protéine déterminée sur une série de support de diverses acidités, on constate que le raccordement (en C) avec la courbe des hautes pressions monte ou descend le long de cette courbe; tandis que le point obtenu en extrapolant le tronçon intermédiaire aux pressions nulles est pratiquement un *point fixe*, très voisin du point de cosurface B défini plus haut; de telle sorte que, pour une protéine donnée, la « famille » des tronçons intermédiaires correspondant à une série de pH du support constitue une *gerbe* paraissant issue de ce point. La figure 58 A, représentant dans le système de coordonnées pressions-concentrations une série de courbes relatives à la protéine de BENGE-JONES, montre nettement cette particularité.

L'inclinaison du tronçon intermédiaire sur l'axe horizontal passe par un *minimum* lorsque le pH du support est égal au *pH isoélectrique* de la protéine. C'est-à-dire que, dans la région du point isoélectrique, le film passe à ce point par un maximum de compressibilité.

Les supports étaient des solutions tampons aux phosphates, pour les pH compris entre 8,5 et 4,4 et des solutions de HCl pour les pH compris entre 3 et 1.

Sur des supports insuffisamment tamponnés, les courbes de pression restent à peu près identiques à celles que l'on obtient au voisinage du point isoélectrique de la protéine.

Pente et point isoélectrique. — La propriété du tronçon intermédiaire qui vient d'être exposée pourrait servir de base à une méthode de détermination du point isoélectrique.

Il n'est pas facile de déterminer correctement la pente de la partie rectiligne du tronçon intermédiaire au voisinage du point isoélectrique, surtout si l'on dispose d'appareils d'une précision moyenne. Un procédé plus sensible consiste à déterminer les ordonnées des « sommets » C des courbes de compression (points de raccordement du tronçon intermédiaire avec la courbe des hautes pressions), ou plus exactement les ordonnées des points de contact T de la tangente à 45° (fig. 59). Aux environs du point isoélectrique (à condition d'opérer sur des graphiques établis à une échelle convenable), la courbe dans le domaine du point C ressemble beaucoup à une hyperbole équilatère : aussi le point T peut-il être confondu avec le point C.

Pour éviter les incertitudes dues aux irrégularités d'étalement de la goutte de solution activée (irrégularités particulièrement gênantes aux environs du point isoélectrique), on a ramené toutes les courbes par transformation proportionnelle à passer par un même point, correspondant par exemple à 1 dyne/cm.

Ce procédé empirique donne en première approximation des résultats corrects. Si l'on porte les ordonnées des points T en fonction des pH du support, la courbe obtenue présente un minimum très net qui correspond au point isoélectrique de la protéine étalée. Les figures 60 et 61 représentent les « courbes des sommets » pour la protéine de BENCE-JONES et pour la méthémoglobine. Les minima se trouvent respectivement à 5,3 et à 6,8, alors que les points isoélectriques déterminés par d'autres méthodes sont 5,2-5,4 pour la protéine de BENCE-JONES, et 6,9-7 pour la méthémoglobine.

La précision de la méthode pourrait être facilement améliorée grâce à un appareillage approprié, tant pour la mesure des pressions superficielles très faibles et pour le dosage des films protéiques, que pour la détermination des pH du support (les pH étaient mesurés par une méthode colorimétrique).

Par ailleurs, le film protéique, relativement fluide aux grandes dilutions, se « prend » assez brusquement, lors de la compression, en une sorte de gel à deux dimensions. J'ai signalé plus haut cette gélification de la couche protéique, étudiée particulièrement par HUGHES et RIDEAL. (On peut déceler la gélification sans le secours d'appareils spéciaux, par exemple grâce au fait que la couche ne se « moule » plus dans les boucles de soie du manomètre.) Or la pression de gélification paraît passer par un minimum lorsque le pH du support est égal au pH isoélectrique de la protéine fluide. On trouverait peut-être là le principe d'une autre méthode très sensible pour la détermination des points isoélectriques. En 1939, Maurice JOLY et moi-même avons tenté parallèlement de déterminer les points isoélectriques de quelques protéines mal connues (1); JOLY opérait en cherchant le minimum de la pression de gélification, tandis que je me proposais de déterminer le minimum de pente du tronçon intermédiaire sur une série de courbes de compression.

Maximum de pente du tronçon intermédiaire. — Si l'on effectue une série de mesures sur des supports d'acidité croissante, à partir du pH isoélectrique de la protéine, on constate (outre un décalage de la courbe des hautes pressions, décalage sur lequel je reviendrai), un changement de sens dans les variations de pente du tronçon intermédiaire. La pente passe par un maximum assez aigu, puis redescend,

(1) Échantillons que nous devons à l'obligeance de M. le professeur FAURÉ-FRÉMIET.

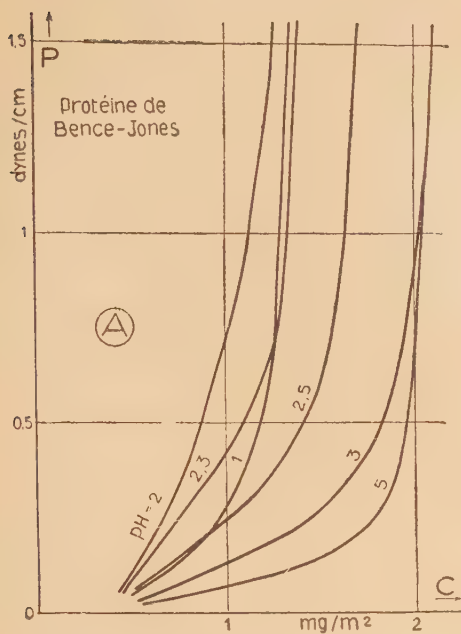


Fig. 58 A.

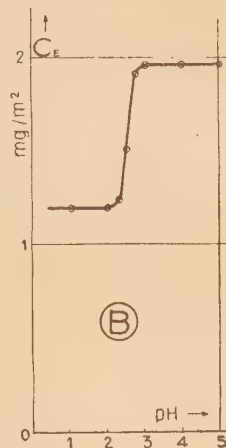


Fig. 58 B.

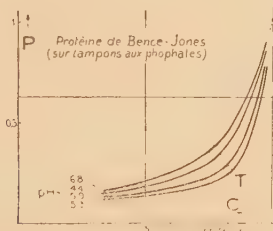


Fig. 59.

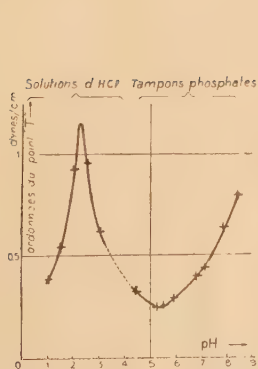


Fig. 60.

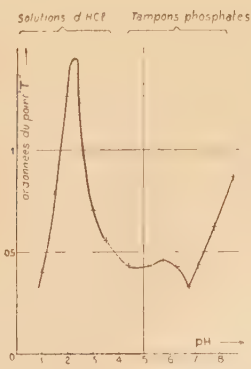


Fig. 61.

rapidement, de sorte qu'aux très fortes acidités du support ($\text{pH} = 1$), cet arc de courbe tend à prendre une allure un peu analogue à celle qu'il avait au voisinage du point isoélectrique (voir fig. 58 A).

On sait que les protéines se dissocient, principalement par hydrolyse, en milieu suffisamment acide ou alcalin. Il semble qu'on puisse lier ce maximum de pente à la rupture de la molécule (une étude systématique de la masse moléculaire de la protéine étalée, à pH variable, nous fixera sur ce point en nous renseignant sur les limites de stabilité de la protéine étudiée) (1).

La figure 60 représente la « courbe des sommets » établie pour la protéine de BENGE-JONES : on constate un maximum aigu correspondant à $\text{pH} = 2,3$ environ (2). La figure 61, relative à la méthémoglobine, paraît caractériser un phénomène complexe (décomposition en deux temps).

C. COURBE DES HAUTES PRESSIONS (ARC CD).

L'étude de cette portion de courbe sort quelque peu du cadre de cet exposé. Néanmoins, lors de mes mesures, qui ne mettaient guère en jeu de pressions supérieures à 2 ou 3 dynes/cm, j'ai eu l'occasion d'examiner la partie inférieure des courbes de haute pression. La propriété que je me propose d'exposer ici est le décalage assez brusque de cette portion de courbe, décalage que j'ai observé en comparant les courbes de compression de *films de masse égale* d'une protéine donnée, étalée sur une série de supports d'acidité croissante.

Les premiers auteurs qui ont étudié les films de protéine, négligeant plus ou moins les portions de courbe correspondant aux faibles pressions, se bornaient à extrapoler vers le bas la courbe des hautes pressions; ils appelaient — bien à tort — *aire d'extension maximum* l'encombrement unitaire du film (en m^2/mg) correspondant à ce point d'extrapolation (je désignerai par S_E cette aire extrapolée). En particulier GORTER et ses collaborateurs [44, 45, 46] ont tenté l'étude de ce « maximum d'extension » en fonction des pH du support. Ils ont cru observer des variations très considérables de cette aire S_E , dont la valeur, passant d'après eux par trois maxima dont l'un correspond au pH isoélectrique du support (maxima voisins de 1 m^2 par milligramme pour diverses protéines), diminue pour d'autres pH du support jusqu'à devenir 10 ou 20 fois plus faible. Ces variations énormes n'ont pas été confirmées par d'autres auteurs; elles sont probablement liées à une méthode incorrecte d'étalement du film protéique (emploi de solutions aqueuses non activées) et s'expliquent soit par la perte en profondeur d'une partie de la protéine que l'on se proposait d'étaler, soit par la formation de « films B » favorisée plus spécialement par certains pH du support. GORTER et PHILIPPI [47] en effet ont signalé l'instabilité dans le temps des films qu'ils obtenaient.

DERVICHIAN a remis les choses au point et a insisté, au contraire, à plusieurs reprises [22, 23, 26] sur la faiblesse de ces variations dont il paraît, en fin de compte, avoir minimisé l'ampleur.

(1) Il faudra connaître au préalable les pH *superficiels* des supports utilisés; cette question est actuellement à l'étude. (Note ajoutée en 1947.)

(2) Ce chiffre n'est donné qu'à titre d'indication : le procédé de détermination du point C par la tangente à 45° est insuffisant dans ce domaine de pH , où la courbe aux environs du point C diffère notablement d'une hyperbole équilatère.

Pour des films d'ovalbumine étalés sur des solutions de pH divers, il a constaté que la surface correspondant à une pression donnée (quelques dynes/cm) restait sensiblement constante (1); il donne cette propriété comme générale.

En fait, j'ai observé, dans un certain nombre de cas, des décalages de la courbe des hautes pressions dépassant très nettement l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales. Au cours de mesures quantitatives effectuées selon diverses techniques, j'ai obtenu sur support acide des aires d'extrapolation S_E souvent près de deux fois plus grandes que les aires mesurées sur l'eau distillée ou sur un support à un pH voisin du point isoélectrique de la protéine étudiée.

Seules les courbes obtenues sur supports acides conduisent par extrapolation à des concentrations généralement voisines du milligramme par mètre carré.

Le tableau suivant donne pour diverses protéines la valeur de la concentration d'extrapolation $c_e = 1/S_E$, sur HCl et sur l'eau distillée. Seuls les films de sérum-albumine ont donné sur ces deux supports des valeurs de c_e à peu près identiques (2).

	c_e (N/100 HCl) mg/m ²	c_e (H ₂ O)
Sérum-albumine bœuf	1,2	1,15
Ovalbumine	1,15	1,6
Protéine de BENCE-JONES	1,2	2
Hémoglobine	0,8-0,9	3
Gladine	vers 0,65	0,75-1

Une étude systématique du phénomène, sur une série de supports de pH différents, m'a permis d'observer le caractère *discontinu des décalages de la courbe des hautes pressions*.

Formons par exemple une série de films de protéine de BENCE-JONES sur des solutions d'HCl de concentrations croissantes, le pH variant par demi-unités ou par quarts d'unité. Alors que l'inclinaison du tronçon intermédiaire varie d'une façon continue, la courbe des hautes pressions (sauf en ce qui concerne la hauteur du raccordement C) reste tout d'abord identique à elle-même (fig. 58 A, pH 5 à 3), puis se décale assez brusquement vers la gauche de la figure (concentrations superficielles décroissantes). La totalité du phénomène de décalage se place entre les pH 3 et 2. Si l'on continue à expérimenter sur des supports de plus en plus acides, la courbe des hautes pressions reste invariable à sa nouvelle position. Sur la figure 58 B, les concentrations d'extrapolation c_e ont été portées en fonction des pH du support; la valeur de c_e , à peu près constante dans un large domaine et voisine de 2 mg/m² (3), passe assez brusquement à 1,2 mg/m² et se maintient à cette valeur aux pH inférieurs (4). Le «pH sensible» de ce décalage se trouve aux environs de 2,4 et paraît peu éloigné du pH qui correspond au maximum aigu de la «courbe des sommets», signalé ci-dessus.

Il y a peut-être lieu de rapprocher le début du décalage de la courbe des hautes pressions (pH = 3) de la limite de stabilité de la protéine de BENCE-JONES en

(1) Étant donné la forme à peu près invariable de la courbe des hautes pressions pour une protéine donnée, cela équivaut très sensiblement à la constance de l'aire S_E .

(2) Peut-être l'échantillon utilisé (sérum-albumine en paillettes) était-il altéré.

(3) On retrouve sensiblement la même valeur de c_e sur tampons aux phosphates au voisinage du point isoélectrique.

(4) Les valeurs correspondantes de S_E seraient 0,5 et 0,8 m²/mg environ.

milieu acide (située, d'après des mesures faites par des procédés classiques, vers $\text{pH} = 3,5$) (1).

Remarques. — Des phénomènes analogues à ceux qui ont été observés sur support acide (maximum d'inclinaison du tronçon intermédiaire, décalage de la courbe des hautes pressions) paraissent avoir lieu sur supports basiques, mais les impuretés superficielles, *très gênantes aux pH élevés*, rendent les mesures précises difficiles.

Les courbes de compression des films de plusieurs autres protéines présentent des propriétés tout à fait analogues à celles qu'on vient d'exposer sur l'exemple de la protéine de BENCE-JONES. Pour une méthémoglobine (fig. 62), j'ai constaté des décalages à chevauchements qui paraissent caractériser un phénomène complexe.

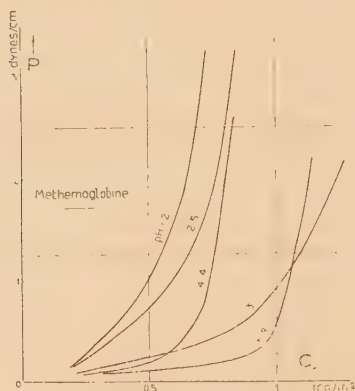


Fig. 62.

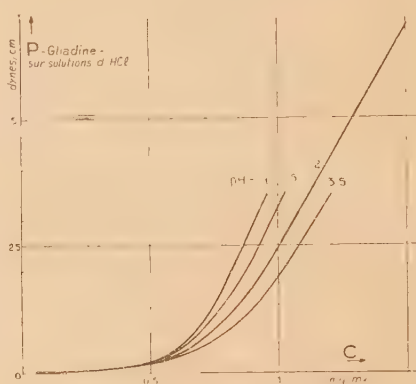


Fig. 63.

Cas particulier de la gliadine. — La forme générale de la courbe de compression des films de gliadine ne met pas en évidence trois arcs de courbes nettement distincts comme dans le cas des autres protéines étudiées : la courbe correspondant à l'état gazeux se raccorde directement, par un arrondi assez mou, à une courbe qui atteint les hautes pressions sans changer d'allure, mais qui est nettement moins raide que les courbes des hautes pressions des autres films protéiques. La concentration de cosurface c_b calculée par extrapolation de la droite des c/p ($0,55 \text{ mg/m}^2$ environ) correspond bien, approximativement, à un point moyen du raccordement de ces deux tronçons de courbe ; ainsi le tronçon intermédiaire disparaît, mais la courbe des hautes pressions paraît présenter certains caractères de ce dernier. Les variations d'inclinaison en fonction du pH sont faibles ; les décalages ne présentent pas de caractère nettement discontinu (fig. 63).

Rapport des concentrations C_b et C_g .

Certains auteurs pensent que le point d'extrapolation de la courbe des hautes pressions représente l'état où les molécules se trouvent jointives, et ont tenté de calculer l'épaisseur de la molécule à partir des données relatives à ce point.

S'il se vérifie par la suite que le point B de la courbe correspond à la concentration de cosurface, comme on l'a observé dans plusieurs cas, on devra en conclure

(1) Rappelons que le pH superficiel diffère du pH de la solution.

que le point d'extrapolation de la courbe des hautes pressions ne correspond pas obligatoirement à l'état où les molécules se trouvent jointives, car le rapport entre la concentration d'extrapolation C_e et la concentration C_0 devrait être alors de $1/2$; or ce rapport a bien la valeur $1/2$ pour l'albumine (à pH = 2), mais il a parfois des valeurs très différentes ($1/3,5$ pour la protéine de BENCE-JONES, $1/5$ pour la méthémoglobine).

Les mesures relatives au tronçon intermédiaire et à la partie inférieure de la courbe des hautes pressions ont été pour la plupart effectuées en 1941-1942, avec des moyens que les circonstances limitaient quelque peu. En particulier le dosage des solutions protéiques était assez incertain.

Aussi quelques-unes des données ci-dessus nécessiteraient peut-être de légères rectifications de dosage (dans une même proportion pour tous les résultats relatifs à une protéine déterminée).

*
* *

Interprétations.

Quelles que soient les hypothèses que l'on puisse formuler sur la structure de la molécule protéique *en solution*, il semble que l'on doive considérer la molécule protéique *superficielle* comme un petit fragment de film, que des liaisons intérieures empêcheraient de se détendre au delà d'une aire déterminée. Les différents éléments qui constituent ce fragment de film ne sont pas en effet des molécules libres; ils sont liés les uns aux autres par des liaisons peptidiques, et probablement aussi par des liaisons de types différents. Les groupes polaires sont vraisemblablement tournés vers l'eau, les groupes paraffiniques tournés vers l'air.

Dans le film gazeux, chaque molécule protéique superficielle est à son maximum d'extension. On a vu que l'introduction de la cosurface rendait parfaitement compte des particularités de forme de la courbe d'état gazeux: il ne paraît pas y avoir d'action à distance d'une molécule à l'autre.

Au point de cosurface (point B), les molécules commencent à se gêner matériellement d'une façon notable.

Dans le domaine du tronçon intermédiaire, on peut être tenté d'expliquer les variations de compressibilité du film en fonction du pH du support par des considérations d'ionisation; toutefois, comme on l'a vu, il faut se garder de penser qu'une part de la pression superficielle soit due à la répulsion d'ions tous de même signe accumulés en surface (les ions de signe opposé ne participant pas à la pression); une telle nappe, homogène, ne serait pas en équilibre, et ses ions iraient s'accumuler sur les lisières de la surface, comme des charges électriques sur le pourtour d'une plaque conductrice. Il semble qu'on ne puisse envisager les ions que par paires.

Tout se passerait peut-être comme si l'ionisation consistait en variations dans le moment électrique vertical des dipôles: le sens du phénomène serait bien alors celui que nous montre l'expérience (répulsion minimum des groupes au point isoélectrique).

La présence d'un grand nombre d'ions mixtes (1) au point isoélectrique ne serait

(1) L'ion mixte peut être considéré comme dû au passage d'un ion H d'un groupe acide à un groupe amine:



pas incompatible avec le sens du phénomène observé. Il est possible en effet que ces dipôles formés entre groupes voisins soient horizontaux ou presque horizontaux ; or des dipôles situés dans un même plan peuvent s'attirer s'ils sont convenablement placés les uns par rapport aux autres.

Toutefois, les variations de compressibilité sont peut-être dus à des changements dans la nature chimique du film (formation de protéinates métalliques ou de sels de protéine suivant le pH du support).

La courbe des hautes pressions, où l'encombrement du film pour une pression donnée reste sensiblement constant dans un large domaine de pH, ne peut s'interpréter qu'à l'aide de forces devant lesquelles les interactions des groupes polaires deviennent négligeables. J'avais tout d'abord [56] expliqué le changement d'allure (point C) qui marque le début de cette courbe par une butée matérielle entre groupes, analogue à celle que l'on rencontre lors de la compression d'un ressort à boudin au moment où les spires viennent en contact. Peut-être y-a-t-il lieu de proposer une explication différente, faisant appel non à des forces intérieures, mais à l'organisation superficielle de l'eau sous-jacente. J'ai attribué à la structure semi-cristalline de la surface de l'eau de minimes discontinuités dans la compression des films ordinaires, qui sont dilués en comparaison de la surface de la couche d'eau sous-jacente (voir page 70). Ces discontinuités sont peu sensibles, ou même ne sont sensibles que sur la courbe dérivée. Il n'en sera pas de même si chaque molécule superficielle de l'eau fixe un groupe actif de la molécule du film. Or c'est peut-être ce qui se passe à l'intérieur du périmètre de la molécule protéique. Supposons qu'au point C chaque molécule superficielle d'eau sous la molécule protéique porte un groupe polaire de cette molécule : au delà du point C, la compression deviendra pénible, elle ne sera possible (sauf au prix de ruptures de liaisons entre molécules d'eau et groupes polaires) que par un rapprochement anormal des molécules superficielles de l'eau, et sera conditionnée par les interactions entre ces molécules.

Dans cette hypothèse, tentons d'expliquer le fait que, sur support suffisamment acide, les films protéiques occupent environ 1 m^2 par milligramme au point C.

Les acides aminés qui constituent les protéines les plus courantes ont une masse moléculaire partielle de l'ordre de 120. Dans la molécule protéique, une certaine proportion d'entre eux (*grosso modo*, la moitié) possèdent un troisième groupe actif. Admettons que la molécule protéique sur support acide, qui commence à s'hydrolyser, fixe une molécule d'eau par groupe acide et une molécule d'eau par groupe amine de la chaîne peptidique, plus une molécule d'eau par groupe polaire de la chaîne latérale lorsque ce groupe existe. Cela fait, en moyenne, approximativement 2,5 molécules d'eau fixées par chaque acide aminé. Si, comme on avait été amené à le penser, chaque molécule superficielle de l'eau occupe une aire de $9,75 \text{ Å}^2$, chaque acide aminé occuperait au point C environ $2,5 \times 9,75 \text{ Å}^2$; soit par gramme de matière protéique $\frac{2,5 \cdot 9,75}{120 \cdot 6 \cdot 10^{21}} \text{ Å}^2$, c'est-à-dire $1,2 \text{ m}^2$ par milligramme.

STRUCTURE DE LA MOLÉCULE PROTÉIQUE. HYPOTHÈSE DE DERVICHIAN.

Je crois utile de donner ici un bref exposé de la remarquable hypothèse de structure formulée par DERVICHIAN, hypothèse qui concilie l'idée d'une *structure plane* de la molécule protéique avec les propriétés classiques de cette molécule.

L'étude de la sédimentation et de la diffusion des solutions protéiques met en

évidence des écarts à la loi de STOKES, écarts qui conduisent à attribuer à la molécule protéique en solution la forme d'un ellipsoïde. DERVICHIAN suppose qu'il s'agit non pas d'un ellipsoïde allongé comme on l'avait cru tout d'abord, mais d'un ellipsoïde aplati : le calcul assigne alors au petit axe de l'ellipsoïde une longueur d'environ 12 à 18 Å dans un grand nombre de cas. Ce petit axe ou épaisseur de la molécule est de l'ordre de grandeur du double de l'« épaisseur » d'une couche monomoléculaire protéique. DERVICHIAN suppose que l'ellipsoïde aplati envisagé est en réalité un disque plat, ou plutôt un *assemblage de deux disques plats*, chaque disque étant constitué comme une couche monomoléculaire superficielle protéique. En ce qui concerne la disposition des groupes à l'intérieur de chaque disque, DERVICHIAN envisage pour *chacune des faces* (hydrophile et hydrophobe) une architecture régulière plane à symétrie triangulaire ou hexagonale. Les deux disques seraient accolés par leurs faces hydrophobes, dont les groupes seraient ainsi dissimulés à l'intérieur, et présenteraient vers l'extérieur leurs groupes hydrophiles, ce qui expliquerait la mouillabilité ou « solubilité » de l'édifice.

(La molécule de protéine aurait ainsi une grande analogie de structure avec la micelle de savon.)

On comprendrait facilement dans ces conditions la formation et l'insolubilité des films protéiques, en supposant que le double disque moléculaire se scinde à la surface de l'eau en ses deux moitiés, dont chacune tourne vers l'eau sa face hydrophile et vers l'air sa face hydrophobe.

Discussion. — Tout d'abord DERVICHIAN base le calcul de l'épaisseur de la couche protéique sur l'aire du « début de la montée rapide » de la courbe de compression du film protéique, aire d'après lui peu différente de 1 m² mg. J'ai montré plus haut que cette aire variait en fait d'une façon notable d'une protéine à l'autre, et qu'au surplus il n'y avait guère de raison théorique de lui faire correspondre l'état de « molécules jointives ». J'ai proposé de calculer l'épaisseur de la couche superficielle protéique à partir de la concentration de cosurface et j'ai trouvé ainsi les épaisseurs respectives de 7 Å pour l'ovalbumine, et 5 Å pour la protéine de BENGE-JONES. Ces valeurs sont un peu plus faibles que les moitiés des petits axes d'ellipsoïdes aplatis envisagés par DERVICHIAN ($18,7/2 = 9,3$ Å pour l'ovalbumine, $12,5/2 = 6,2$ Å pour la protéine de BENGE-JONES).

Remarquons toutefois qu'un palet plat d'épaisseur e et de diamètre D , analogue à un pion du jeu de dames, offrirait latéralement plus de résistance à un fluide en mouvement qu'un ellipsoïde aplati ayant pour petit axe e et pour grand axe D ; le calcul de l'épaisseur d'un palet diffusant à la même vitesse qu'un ellipsoïde aplati de même volume conduirait probablement à une épaisseur e inférieure au petit axe a de l'ellipsoïde. Si l'on prend à tous hasards $e = 3/4 a$, les épaisseurs des palets moléculaires sont égales, avec une bonne approximation, et dans un certain nombre de cas, au double de l'épaisseur de la couche calculée à partir de la concentration de cosurface. D'ailleurs, comme on l'a vu plus haut, le calcul de l'épaisseur de la couche ne doit être considéré que comme un calcul approché. Ainsi, de toutes façons, les résultats du procédé de calcul d'épaisseur que je préconise n'infirmen en rien les bases de la théorie de DERVICHIAN.

J'aurai toutefois une objection à formuler à son hypothèse.

On pourrait s'attendre, lors de l'étalement de la molécule protéique en couche monomoléculaire, à trouver en surface des *demi-molécules*, deux fois plus légères que les molécules en solution. Cette conséquence probable est en désaccord avec

mes mesures sur la gliadine et sur l'ovalbumine à l'état de film gazeux, qui conduisaient pour la molécule superficielle à une masse normale. L'incertitude de 15 p. 100 (nettement diminuée d'ailleurs par la répétition des mesures) ne saurait expliquer une erreur du simple au double. Il y a là une difficulté qui ne paraît soluble qu'au prix de nouvelles hypothèses sur l'étalement du film protéique (par exemple la scission du double disque en deux parties restant soudées en un point, comme une coquille d'huître).

Cette objection inciterait peut-être à envisager une structure de la molécule protéique en *disque simple* : la structure de la molécule superficielle serait assez semblable à celle de la molécule en solution.

CONDITIONS DE FORMATION DE LA MOLÉCULE PROTÉIQUE.

DERVICHIAN [26] a fait la belle hypothèse d'une « surface matrice » où les divers éléments de la future molécule protéique viendraient s'orienter et se ranger ; puis une réaction chimique viendrait les souder. Peut-être m'est-il permis d'apporter, en vue de compléter cette conception, la suggestion que voici :

La structure semi-régulière de la surface de l'eau aiderait les éléments de la molécule protéique à se grouper en réseau hexagonal, en leur offrant non seulement une matrice plane et « orientante », mais encore une matrice pour ainsi dire « en nid d'abeille », avec des emplacements possibles régulièrement disposés.

*
*
*

CONCLUSIONS.

A. Technique.

J'ai utilisé en fin de compte deux types d'appareils : le manomètre à suspension pendulaire, pour la mesure des pressions superficielles comprises entre 1/10 de dyne/cm et 30 dynes/cm, appareil robuste et indé réglable ; le micromanomètre à fil tendu, pour la mesure des pressions inférieures à 1/10 de dyne/cm ; sa sensibilité est pratiquement illimitée. Je n'ai pu atteindre la précision du millième de dyne/cm que grâce au procédé de « nettoyage par le vide » des surfaces liquides, et à une série de précautions minutieuses.

Dans le domaine de la technique, j'ai comparé les résultats du tensiomètre à anneau avec ceux d'un manomètre superficiel. J'ai conclu de cette comparaison que les conditions d'emploi du tensiomètre à anneau devaient être autant que possible réduites à l'étude de la surface d'un *liquide pur*.

B. Corps gras.

1° Les couches monomoléculaires s'étendent indéfiniment. Toutefois, dans le cas des « films à palier », il peut arriver qu'une souillure superficielle du support arrête l'extension aux environs du point de vaporisation, à cause de l'extrême faiblesse de

la « pression de vapeur saturante » ; c'est pourquoi DEVAUX, dans ses premières expériences, a noté une limite à l'extension. Mais plus tard André MARCELIN a montré que ces couches s'étendaient indéfiniment sur l'eau très pure. En ce qui me concerne, j'ai pu détendre certains films mille ou deux mille fois à partir de leur point de vaporisation.

2° Dans le domaine des films gazeux, il a été parfaitement démontré que la loi des pressions était à la limite celle des gaz parfaits, $pS = RT$, le coefficient R conservant sa valeur habituelle. Or d'anciennes expériences très frappantes d'André MARCELIN, qui portaient malheureusement sur un domaine de concentration qui était encore éloigné du domaine gazeux, paraissaient conduire à une loi des gaz affectée d'un coefficient R' beaucoup plus petit que R . Certains ouvrages sont encore état de ce fait, infirmé par ADAM dès 1926 et rectifié par MARCELIN lui-même en 1931 [72]. J'ai pu vérifier la validité du coefficient R des gaz parfaits dans le cas des gaz superficiels, pour tous les films étudiés, et dans certains cas avec une incertitude qui dépassait à peine 1/100.

3° L'idée de contacts matériels entre molécules du film paraît avoir dominé l'esprit de la plupart des spécialistes de la physique des surfaces. L'hypothèse de molécules qui se redressent en se rapprochant est à la base de beaucoup d'interprétations. Le moment où les molécules « entrent en contact » a été généralement placé au point de vaporisation. Or des considérations théoriques, qui paraissent confirmées dans leurs conséquences, m'ont conduit à une équation d'état qui rend très bien compte des phénomènes dans leur ensemble, sans faire intervenir d'autres forces que des actions électrostatiques à distance. Le point de vaporisation y apparaît comme indépendant des dimensions de la molécule et conditionné par des éléments propres à l'état superficiel. De même le point de saturation était interprété comme le point où les molécules complètement redressées devenaient jointives ; en fait le calcul de la hauteur moléculaire à partir de la surface correspondant au point de saturation (calcul fait d'après des données expérimentales récentes) conduit à des résultats en désaccord avec les mesures faites à l'aide des rayons X. L'équation d'état, où intervient le moment électrique vertical m de la molécule du film, paraît indiquer que dans le cas général ce moment reste constant au cours de la compression.

Les différents états physiques de la matière superficielle ont été nommés, par symétrie avec des états à trois dimensions : état solide, état liquide, état gazeux, etc. J'insiste sur le fait qu'il n'y a là que des analogies. L'état liquide superficiel ressemble assez peu à l'état liquide tridimensionnel, et les causes réelles de ces deux états sont probablement tout à fait différentes.

4° La grande cohésion de l'eau à sa surface conduit à penser à une organisation semi-cristalline de cette surface ; une telle surface où chaque molécule d'eau n'occupe qu'une aire voisine de $10 \text{ \AA}^2$ garde presque les propriétés d'une surface homogène à l'égard des films ordinaires suffisamment dilués ; au contraire la surface de l'eau paraît imposer certaines contraintes à des nappes polaires très denses dont les terminaisons actives se fixent à toutes les molécules superficielles de l'eau, ou presque toutes (cas probable de l'élément de film que constitue la molécule protéique).

5° En ce qui concerne le potentiel de surface, si l'on peut confirmer par la suite les idées que j'ai formulées ici, et les quelques mesures qui ont été effectuées sur des films extrêmement dilués, il faudra considérer l'effet électrique dans le domaine des grandes concentrations superficielles comme un phénomène complexe, et tenter le

calcul des moments électriques de la molécule du film de préférence dans le domaine des concentrations superficielles extrêmement faibles, domaine où l'effet *change de signe*, et où l'on se trouve à peu près débarrassé d'un phénomène secondaire gênant.

C. Protéines.

Grâce à des précautions particulières, il est possible d'obtenir des films protéiques stables qui se prêtent à des mesures reproductibles. Toutefois le dosage de ces films n'est pas encore aussi précis qu'on pourrait le désirer.

Pourtant les résultats expérimentaux relatifs aux films protéiques se sont suffisamment améliorés pour que la technique superficielle, qui n'était qu'un contrôle assez vague d'ordre de grandeur de l'épaisseur moléculaire, puisse être désormais considérée comme une *méthode d'investigation*. L'étude des différentes parties des courbes de compression des films protéiques est susceptible de fournir des renseignements sur différentes constantes physico-chimiques de la molécule à étudier. L'étude des films gazeux m'a permis de déterminer la masse moléculaire du corps étalé (la protéine ayant été, en quelque sorte, mise à l'état gazeux), et l'encombrement de la molécule (grâce à des considérations de cosurface). L'étude du tronçon intermédiaire conduit au point isoélectrique et peut-être aux limites de la zone de stabilité. Il se peut qu'une étude plus approfondie du tronçon intermédiaire et de la courbe des hautes pressions arrive à fournir des renseignements sur la proportion des groupes actifs. Il semble que les essais d'interprétation qu'on peut tenter au sujet des propriétés de la molécule protéique *superficielle* soient souvent valables pour la molécule *en solution*, dont les propriétés paraissent assez voisines.

La méthode superficielle, outre l'avantage de sa simplicité d'emploi, présenterait celui de n'utiliser que quelques milligrammes de la protéine à étudier.

*
* *

Les recherches qui sont exposées ici ont été commencées en 1929, au laboratoire de Chimie-Physique de Paris. Après de longues années d'interruption, j'ai pu les reprendre en 1938, grâce à la bienveillance de M. le professeur Jean PERRIN, et les continuer avec l'aide matérielle du Centre national de la Recherche scientifique. Après une nouvelle interruption due à la guerre, j'ai pu reprendre mon travail à la fin de 1940, au laboratoire de physique de la Faculté des Sciences de Montpellier, grâce à l'extrême obligeance de M. le professeur G. REBOUL : j'y ai poursuivi mes recherches jusqu'au début de novembre 1942.

Je tiens à rendre à la mémoire de M. le professeur Jean PERRIN un hommage profondément respectueux et reconnaissant, pour l'accueil qu'il m'a fait à deux reprises dans son laboratoire et pour l'intérêt qu'il a toujours montré pour mon travail.

Je veux témoigner également mon immense gratitude à M. le professeur REBOUL, pour l'hospitalité si généreuse et si compréhensive qu'il m'a donnée en 1940 ; MM. les professeurs REBOUL et BOUHET, en mettant à ma disposition les ressources de leur laboratoire, m'ont permis de remonter de toutes pièces le matériel essentiellement nécessaire à mes recherches, et de poursuivre mon travail malgré les difficultés de toutes sortes inhérentes à l'époque.

Je tiens encore à dire ce dont je suis redevable à M. André MARCELIN, qui m'a proposé de continuer ses recherches et qui m'a guidé dans mes débuts.

Je veux aussi remercier M. le professeur Francis PERRIN, M. le professeur René AUDUBERT, et plus particulièrement M. le professeur Ed. BAUER, dont les critiques et les conseils m'ont été extrêmement utiles; M. D. DERVICHIAN, à l'amitié duquel je tiens à rendre hommage; et tous ceux enfin, maîtres et camarades, trop nombreux pour les citer ici, qui ont bien voulu me procurer des produits, échanger avec moi des idées, m'aider et m'encourager au cours de travaux que les circonstances rendaient parfois difficiles.

Laboratoire de Chimie Physique, Paris.
Laboratoire de Physique, Faculté des Sciences, Montpellier.



BIBLIOGRAPHIE.

- (1) N. K. ADAM. — *The Physics and Chemistry of Surfaces* (Oxford, Clarendon Press, 1930-1941).
- (2) N. K. ADAM et J. B. HARDING. — *Proc. Roy. Soc. A* 138, 1932, p. 411.
- (3) N. K. ADAM et G. JESSOP. — *Proc. Roy. Soc. A*, 110, 1926, p. 423.
- (4) N. K. ADAM et G. JESSOP. — *Proc. Roy. Soc. A*, 112, 1926, p. 362.
- (5) N. K. ADAM et G. JESSOP. — *Proc. Roy. Soc. A*, 112, 1926, p. 376.
- (6) N. K. ADAM et J. G. F. MILLER. — *Proc. Roy. Soc. A*, 142, 1933, p. 402.
- (7) N. K. ADAM et J. G. F. MILLER. — *Proc. Roy. Soc. A*, 142, 1933, p. 416.
- (8) J. D. BERNAL et R. H. FOWLER. — *J. Chem. Physics*, 1, 1933, p. 155.
- (9) Katherine B. BLODGETT. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 495.
- (10) Ch. BOUHET. — Thèse, *Ann. Phys.*, 10^e série, 15, 1931, p. 5.
- (11) Ch. BOUHET et R. LAFONT. — *Publ. scient. et techn. du Ministère de l'Air*, 33, 1933 (Gauthier-Villars).
- (12) Vice-amiral G. CLOUË. — *C. R. Ac. Sc.*, 104, 1887, p. 586.
- (13) A. COTTON. — *Conf. sur la physique moléculaire*, 1913, 2^e partie, p. 199 (Gauthier-Villars).
- (14) R. DELAPLACE. — *J. de Phys.*, 9, 1928, p. 111.
- (15) Linc DENARD. — *J. de Chim. Phys.*, 36, 1939, p. 210.
- (16) D. G. DERVICHIAN. — *J. de Phys.*, 6, 1935, p. 221.
- (17) D. G. DERVICHIAN. — *J. de Phys.*, 6, 1935, p. 429.
- (18) D. G. DERVICHIAN. — Thèse, *Ann. Phys.*, 11^e série, 8, 1937, p. 361.
- (19) D. G. DERVICHIAN. — *J. de Phys.*, 10, 1939, p. 333.
- (20) D. G. DERVICHIAN. — *C. R. Ac. Sc.*, 209, 1939, p. 16.
- (21) D. G. DERVICHIAN. — *C. R. Ac. Sc.*, 209, 1939, p. 156.
- (22) D. G. DERVICHIAN. — *Nature*, 144, 1939, p. 629.
- (23) D. G. DERVICHIAN. — *J. de Ch. Phys.*, 37, 1940, p. 110.
- (24) D. G. DERVICHIAN. — *C. R. Ac. Sc.*, 211, 1940, p. 792.
- (25) D. G. DERVICHIAN. — *C. R. Ac. Sc.*, 212, 1941, p. 86.
- (26) D. G. DERVICHIAN. — *J. de Ch. Phys.*, 38, 1941, p. 59.
- (27) D. G. DERVICHIAN et Ch. CLARK. — *C. R. Ac. Sc.*, 207, 1938, p. 277.
- (28) D. G. DERVICHIAN et M. JOLY. — *J. de Phys.*, 10, 1939, p. 375.
- (29) D. G. DERVICHIAN et M. MACHEBOEUF. — *C. R. Ac. Sc.*, 206, 1938, p. 1511.
- (30) H. DEVAUX. — *La Nature*, 777, 1888, p. 331.
- (31) H. DEVAUX. — *Proc. verb. Sté Sc. Phys. nat. Bordeaux*, nov. 1903.
- (32) H. DEVAUX. — *Proc. verb. Sté Sc. Phys. nat. Bordeaux*, déc. 1903.
- (33) H. DEVAUX. — *J. de Phys.*, avril 1912.
- (34) H. DEVAUX. — *Sté franç. de Phys.*, mars 1914.
- (35) H. DEVAUX. — *J. de Phys.*, 2, 1931, p. 237.
- (36) H. DEVAUX. — *C. R. Ac. Sc.*, 201, 1935, p. 109.
- (37) H. DEVAUX. — *C. R. Ac. Sc.*, 214, 1942, p. 936.
- (38) H. DEVAUX et L. PALLU. — *C. R. Ac. Sc.*, 206, 1938, p. 1693.
- (39) A. DOGNON et M. ABRIBAT. — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 23, 1941, p. 62.
- (40) FAHIR-EMIR. — Thèse, *J. de Phys.*, 1930.
- (41) K. FISCHER. — *Ann. d. Ph. und d. Ch.*, B. 68, 1899, p. 414.

- (42) A. FRUMKIN. — *Zeit. Phys. Chem.*, 116, 1925, p. 485.
- (43) L. GAY et M. DONNET. — *J. Chim. Phys.*, 29, 1932, p. 385.
- (44) GORTER et GREDEL. — *Bioch. Zeitsch.*, 192, 1928, p. 431.
- (45) GORTER et GREDEL. — *Bioch. Zeitsch.*, 201, 1928, p. 391.
- (46) GORTER, VAN ORMOND, MEIJER. — *Bioch. J.*, 29, 1935, p. 38.
- (47) E. GORTER et G. PHILIPPI. — *Proc. Acad. Sc. Amsterdam*, 37, 1934, p. 788.
- (48) G. GUY. — *Ann. Phys.*, 9^e série, 7, 1917, p. 171.
- (49) J. GUASTALLA. — *C. R. Ac. Sc.*, 189, 1929, p. 241.
- (50) J. GUASTALLA. — *C. R. Ac. Sc.*, 196, 1933, p. 1376.
- (51) J. GUASTALLA. — *C. R. Ac. Sc.*, 197, 1933, p. 307.
- (52) J. GUASTALLA. — *C. R. Ac. Sc.*, 206, 1938, p. 993.
- (53) J. GUASTALLA. — *C. R. Ac. Sc.*, 208, 1939, p. 973.
- (54) J. GUASTALLA. — *C. R. Ac. Sc.*, 208, 1939, p. 1078.
- (55) J. GUASTALLA. — *Cah. de Phys.*, 10, 1942, p. 30.
- (56) J. GUASTALLA. — *Cah. de Phys.*, 13, 1943, p. 5.
- (57) J. GUYOT. — Thèse, *Ann. Phys.*, 10^e série, 2, 1924, p. 506.
- (58) W. B. HARDY. — *Proc. Roy. Soc.*, 86, 1912, p. 610.
- (59) HUGHES et RIDEAL. — *Proc. Roy. Soc.*, A, 137, 1932, p. 62.
- (60) M. JOLY. — *J. de Phys.*, 8, 1937, p. 471.
- (61) M. JOLY. — *J. de Phys.*, 9, 1938, p. 345.
- (62) M. JOLY. — *C. R. Ac. Sc.*, 208, 1939, p. 975.
- (63) M. JOLY. — *J. de Ch. Phys.*, 36, 1939, p. 285. (Voir aussi DERVICHIAN et JOLY.)
- (64) H. LABROUSTE. — Thèse, *Ann. Phys.*, 9^e série, 14, 1920, p. 164.
- (65) Mary Evelyn LAING. — *Proc. Roy. Soc.*, A, 109, 1925, p. 28.
- (66) E. LANDT et M. VOLMER. — *Z. für Phys. Chem.*, 122, 1926, p. 398.
- (67) I. LANGMUIR. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 39, 1917, p. 1848.
- (68) I. LANGMUIR. — *J. Chem. Physics*, 1, 1933, p. 756.
- (69) I. LANGMUIR. — *Science*, 84, 1936, p. 379.
- (70) P. LECOMTE DU NOUY. — *Equilibre superficiel des solutions colloïdales*. (Masson, 1929.)
- (71) A. MARCELIN. — Thèse, *Ann. Phys.*, 10^e série, 4, 1925, p. 459.
- (72) A. MARCELIN. — *Solutions superficielles...*, conf. rapp. (Press. Univers. de France, 1931.)
- (73) R. MÉRIGOUX. — Thèse, 1938. *Editions de la Revue d'Optique*.
- (74) J. S. MITCHELL. — *Trans. Farad. Soc.*, 33, 1937, p. 1129.
- (75) A. S. MOSS et E. K. RIDEAL. — *J. Chem. Soc. London*, 1933, p. 1525.
- (76) Jean PERRIN. — *Sté de Chim. Phys.*, 12 mars 1913.
- (77) Agnès POCKELS. — *Nature*, 43, 1891, p. 437.
- (78) Lord RAYLEIGH. — *Proc. Roy. Soc.*, 47, 1890, p. 364.
- (79) Lord RAYLEIGH. — *Phil. Mag.*, 48, 1899, p. 337.
- RIDEAL. — Voir HUGHES et RIDEAL, MOSS et RIDEAL, SCHULMAN et RIDEAL.
- (80) RÖNTGEN. — *Wiedmanns Ann.*, 41, 1890, p. 320.
- (81) J. H. SCHULMAN et E. K. RIDEAL. — *Proc. Roy. Soc.*, A, 130, 1931, p. 259.
- (82) Th. SYEDBERG. — «Les molécules protéiques», *Actual. scient.*, n° 783, 1939. (HERMANN, Paris.)
- (83) J. TOPPING. — *Proc. Roy. Soc.*, A, 114, 1927, p. 67.
- (84) ZOCHER et STIEBEL. — *Zeit. Phys. Chem.*, A, 147, 1930, p. 421.

